

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ СВЕРХТВЁРДЫХ И НОВЫХ  
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

На правах рукописи



КУЛЬЧАКОВСКАЯ ЕКАТЕРИНА ВЛАДИМИРОВНА

**КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА–  
ТРОПША НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ФОРМ ЦЕОЛИТОВ**

02.00.15 — Кинетика и катализ

Научный руководитель:

д.х.н., Мордкович Владимир Зальманович

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва — 2018

Введение	4
1. Литературный обзор	8
1.1 Синтез Фишера–Тропша	8
1.1.1 Общие сведения	8
1.1.2 Продукты синтеза Фишера–Тропша	17
1.2 Требования, предъявляемые к компонентам топлив	20
1.3 Катализаторы синтеза Фишера–Тропша	26
1.3.1 Традиционные кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша	27
1.3.2 Традиционные носители	31
1.3.3 Катализаторы на основе скелетного кобальта	33
1.4 Цеолиты	35
1.4.1 Гидрофобность и гидрофильность цеолитов	43
1.4.2 Применение цеолитов	51
Применение цеолитов в гидропереработке высокомолекулярных продуктов синтеза Фишера–Тропша	53
Использование свойств гидрофобности и гидрофильности цеолитов	55
1.5 Влияние воды на кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша	57
1.6 Применение цеолитов в синтезе Фишера–Тропша	61
2. Экспериментальная часть	70
2.1 Методика приготовления композитных цеолитсодержащих кобальтовых катализаторов	70
2.1.1 Приготовление композитных катализаторов методом пропитки	70
2.1.2 Приготовление композитных катализаторов методом влажного смешения компонентов	73
2.1.3 Методика катионирования и декатионирования цеолитов	74
2.2 Изучение структурных параметров пористых систем адсорбционным методом	76
2.3 Определение прочности образцов	77
2.4 Методика определения содержания металлического алюминия	78
2.5 Методика проведения синтеза Фишера–Тропша	78
2.5.1 Активация	79
2.5.2 Разработка	80
2.5.3 Оптимизация	80
2.6 Методика проведения хроматографического анализа реагентов и газообразных продуктов синтеза Фишера–Тропша	82
2.7 Методика анализа углеводородов C5+	83
2.8 Методика проведения экспериментов по исследованию превращений синтетической нефти на цеолитах	84
2.9 Основные показатели СФТ и экспериментов по исследованию превращений синтетической нефти на цеолитах	85

3.	Результаты и обсуждение -----	86
3.1	Влияние способа введения кобальта в состав катализатора -----	86
3.1.1	Физико-химические исследования образцов -----	86
	Природа цеолитов-----	86
	Анализ пористой системы катализаторов -----	87
	Определение прочности катализаторов-----	91
3.1.2	Пропиточные катализаторы-----	92
	Влияние температуры синтеза -----	92
	Влияние объемной скорости синтез-газа -----	99
	Состав углеводородов C5+-----	106
3.1.3	Катализаторы смешения -----	112
	Влияние температуры синтеза -----	112
	Влияние объемной скорости синтез-газа -----	119
	Состав углеводородов C5+-----	126
3.1.4	Содержание металлического алюминия в катализаторах -----	132
3.1.5	Сравнительный анализ показателей синтеза и состава углеводородов C <sub>5+</sub> в зависимости от способа приготовления катализатора и свойств цеолита-----	133
3.2	Влияние содержания цеолита CaA на основные показатели СФТ и состав продуктов -----	139
	Анализ пористой системы катализаторов -----	140
	Влияние температуры синтеза -----	141
	Влияние объемной скорости синтез-газа -----	146
	Состав углеводородов C5+-----	153
3.3	Влияние степени катионирования на основные показатели СФТ и состав продуктов -----	160
	Анализ пористой системы катализаторов -----	161
	Влияние температуры синтеза -----	162
	Влияние объемной скорости -----	167
	Состав углеводородов C5+-----	174
3.4	Влияние типа и формы цеолита на механизм превращения синтетической нефти-- -----	181
3.5	Сравнительный анализ синтетической и минеральной нефти -----	184
4.	Заключение -----	186
5.	Выводы -----	188
	Приложение -----	190
	Список литературы -----	191

## Введение

**Актуальность темы исследования.** Синтез Фишера–Тропша (СФТ) — основная стадия технологии получения жидких топлив высокого качества из углеродсодержащего сырья. Это гетерогенный каталитический процесс превращения смеси CO и H<sub>2</sub> (синтез-газа) в органические вещества, которые затем могут быть переработаны как в топливо, так и в сырьё для органического синтеза. Актуальность развития технологий на основе СФТ определяется в настоящее время рядом факторов, прежде всего необходимостью утилизировать нетрадиционные углеродсодержащие ресурсы (попутный газы нефтедобычи, биомассу и т.д.) и ужесточением требований к характеристикам моторных топлив. Наиболее остра проблема утилизации попутного газа, добываемого вместе с нефтью (ПНГ). Она связана с необходимостью улучшения экологической обстановки в районе нефтедобычи и с задачей экономии ископаемого органического сырья. Для решения экологических проблем практически во всех развитых странах мира принимаются меры по регулированию выбросов в атмосферу вредных компонентов отработанных газов автомобилей. В связи с этим современной и актуальной является задача разработки процессов с использованием альтернативных источников, таких как попутный газ нефтедобычи, для получения углеводородов топливного ряда, содержание вредных примесей в котором минимально, а групповой состав обеспечивает показатели, удовлетворяющие требования к моторным топливам. Более того, возможность варьировать состав получаемых углеводородов, позволит снизить затраты на дополнительные операции по обогащению топливных фракций.

Технология GTL (gas-to-liquid) традиционно включает в себя три стадии: 1) получение синтез-газа с заданным отношением H<sub>2</sub>/CO из ПНГ; 2) синтез углеводородов из синтез-газа — синтез Фишера–Тропша и 3) стадии переработки тяжелых фракций с целью получения целевого продукта.

Синтетическую нефть (смесь углеводородов, выкипающую при температуре до 450 °С), полученную из синтез-газа, в настоящее время рассматривают как один из альтернативных источников углеводородов. На традиционных кобальтовых катализаторах из синтез-газа образуется широкая фракция углеводородов, содержащая преимущественно высокомолекулярные продукты — воски. Последние требуют дополнительной переработки для получения товарного продукта. Использование цеолитов в качестве компонентов кобальтовых катализаторов синтеза ФТ с целью получения моторных топлив без применения последней стадии, является альтернативным направлением развития этого процесса.

В условиях синтеза Фишера–Тропша растущая цепочка атомов углерода химически связана с поверхностью катализатора. Эта связь разрывается в результате β-элиминирования с

образованием  $\alpha$ -олефина или вследствие  $\alpha$ -гидрирования с образованием линейного парафина. Последний не проявляет реакционной способности в условиях синтеза ФТ и не принимает участия во вторичных превращениях. Однако  $\alpha$ -олефины могут частично гидрироваться, а также вновь включаться в рост цепи после реадсорбции. Цеолиты благодаря своим свойствам способны катализировать вторичные превращения углеводородов. В литературе описан ряд возможных механизмов участия олефинов в превращениях углеводородов в присутствии катализаторов на основе цеолитов. Сочетание в катализаторе свойств активного металла синтеза ФТ и цеолита позволяет варьировать состав продуктов, образующихся из CO и H<sub>2</sub>.

Неотъемлемым продуктом синтеза ФТ является вода. Накопление воды в реакционной среде приводит к окислению и спеканию частиц активного металла (Co) и может стать причиной быстрой дезактивации катализатора. Одним из способов преодоления негативного влияния воды в процессе ФТ может быть регулирование гидрофильности/гидрофобности межфазной поверхности катализатор–продукты. Так, цеолиты по способности адсорбировать воду из ее смесей с углеводородами можно разделить на гидрофильные и гидрофобные. К первым принято относить цеолиты с высоким содержанием щелочных и щелочноземельных металлов; они имеют сродство к полярным молекулам, размеры которых достаточно малы, чтобы войти в поры. Ко вторым, как правило, относят высококремнеземные цеолиты: они предпочитают адсорбировать углеводороды из их смесей с водой.

Вода как продукт синтеза оказывает огромное влияние на экологию предприятия по получению синтетических топлив. Это обстоятельство в совокупности с вышеуказанными делает изучение роли воды в превращениях углеводородов на цеолитах, в частности, катионированных щелочными и щелочноземельными металлами, важной и актуальной задачей.

### **Цель и задачи работы**

Целью данной диссертационной работы является исследование свойств кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша, содержащих катионные формы цеолитов различного типа, а именно влияние типа и формы цеолита на основные показатели синтеза и состав синтетической нефти.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- разработать композитные катализаторы синтеза Фишера–Тропша, которые содержат цеолиты отличающиеся типом и формой;
- исследовать физико-химические характеристики, приготовленных катализаторов;
- провести каталитические исследования, приготовленных катализаторов

— установить влияние типа и формы цеолита, входящего в состав композитного катализатора, на основные показатели синтеза и состав образующихся в синтезе Фишера–Тропша продуктов.

### **Научная новизна и практическая значимость**

Впервые проведено сравнительное исследование гранулированных композитных кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша, содержащих в качестве компонента цеолиты различных типов (BEA, FAU, LTA) в катионированных щелочными ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) и щелочноземельными ( $Ca^+$ ) металлами формах. Показано, что введение в состав кобальтовых катализаторов синтеза ФТ цеолитов в катионной форме позволяет получать синтетическую нефть, обогащенную углеводородами дизельной фракции, из CO и  $H_2$  без дополнительной высокотемпературной обработки водородом.

Установлено, что указанные изменения в составе синтетической нефти происходят за счет превращений углеводородов СФТ на цеолитных центрах, протекающих преимущественно по мономолекулярному механизму, при этом ее состав зависит от природы катиона в составе цеолитного компонента кобальтового катализатора СФТ

Показано, что каталитические свойства кобальт-цеолитного катализатора СФТ определяются в первую очередь типом цеолита.

Впервые предложен перспективный способ контроля воздействия реакционной воды в синтезе Фишера–Тропша на кобальтовых катализаторах, а именно — использование цеолитов в качестве их компонентов.

Показано, что вода синтеза активно участвует во вторичных превращениях углеводородов, образовавшихся на кобальтсодержащих центрах, что позволяет варьировать состав синтетической нефти. Показана и обоснована возможность снижения негативного влияния воды — продукта синтеза Фишера–Тропша — на деградацию теплопроводящей добавки (металлического алюминия).

Показана возможность использования кобальтовых катализаторов на основе катионных форм цеолитов в трубчатых реакторах со стационарным слоем. Полученные в данной работе результаты являются практически значимыми и были использованы при разработке промышленных катализаторов INFRA S1 и INFRA S2, принадлежащих компании ООО ИНФРА.

**Личный вклад соискателя.** Соискателем самостоятельно выполнены поиск и систематизация литературных данных по теме диссертационной работы, приготовление носителей и катализаторов, с последующим их формованием в экструдере, введение активного компонента смешением и пропиткой, анализ и интерпретация результатов физико-химических

исследований приготовленных образцов, проведение синтеза Фишера–Тропша в лабораторном реакторе ФТ, а также хроматографический анализ состава продуктов синтеза.

### **Степень достоверности и апробация**

Эксперименты были проведены с использованием современного оборудования и методов. В том числе, оснащенных сертифицированными методиками (NetChrom V2.1) и аттестованного оборудования измерения пористости и поверхности катализаторов (NOVAWin, Quantachrome Instruments). Степень достоверности дополнительно подтверждается тем, что часть из них была позднее подтверждена независимыми испытаниями на опытном производстве.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 7 научных работах, из них 2 обзорных (обзорные статьи в журналах «Катализ в промышленности» и «Кинетика и катализ»), 1 статья в журнале «Вестник МИТХТ», 1 статья в журнале «Нефтехимия», 1 статья в журнале «Нефтегазохимия» и 2 статьи в журнале «Mendeleev Communications»), в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

Отдельные части работы были представлено в виде 6 докладов на научных конференциях: VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев 2014» (Санкт-Петербург, 1–4 апреля 2014 г.), 7-ая Всероссийская цеолитной конференции с международным участием «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Звенигород, 16–18 июня 2015 г.), 4th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “CATALYST DESIGN. From Molecular to Industrial level” (Kazan, September, 5–6, 2015), X International conference "Mechanisms of Catalytic Reactions" (Svetlogorsk, Russia, October 2–6, 2016), III Российский конгресс по катализу (Нижний Новгород, 22–26 мая 2017 г.), 13th European Congress on Catalysis «EUROPACAT 2017» (Florence, August 27–31, 2017).

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 233 стр. машинописного текста, содержит 25 таблицу и 107 рисунков. Список цитируемой литературы включает 377 наименований. Работа состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы.

# 1. Литературный обзор

## 1.1 Синтез Фишера–Тропша

### 1.1.1 Общие сведения

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) — процесс, состоящий из сложной совокупности последовательных и параллельных превращений, проходящих на поверхности гетерогенного катализатора, позволяющий получать углеводороды с широким диапазоном молекулярных масс. СФТ является одной из стадий технологии ХТЛ (anything-to-liquid), которая позволяет получать синтетические жидкие топлива высокого качества и объединяет в себе три частных технологии, отличающиеся друг от друга видом используемого сырья:

1) GTL (Gas to liquids) — источником сырья является газ (природный, попутный нефтедобычи, сланцевый и т.д.);

2) CTL (Coal to liquids) — уголь и другие твердые горючие ископаемые;

3) BTL (Biomass to liquids) — биомасса.

Существуют как экономические, так и экологические предпосылки развития данной технологии. Так, снижение объемов доступных месторождений минеральной нефти заставляет искать ей альтернативу, а проблема утилизации попутного газа, добываемого вместе с нефтью, является современной и актуальной. Это связано с задачей экономии ископаемого органического сырья и необходимостью улучшения экологической обстановки в районах нефтедобычи. Таким образом, получение компонентов синтетических топлив из углеродсодержащего сырья привлекает все больший интерес исследователей.

Технологическое решение первой стадии технологии GTL — получение смеси монооксида углерода и водорода (синтез-газа) — определяется природой и составом сырья, которое необходимо переработать, а также мольным соотношением  $H_2/CO$ , которое регламентируется второй стадией — СФТ. Это соотношение должно составлять около 2 для кобальтовых катализаторов и около 1 для железных. Синтез-газ можно получать парциальным окислением, паровым риформингом или комбинации обоих процессов [1–2]. Данная стадия является наиболее затратной: на ее долю приходится до 60% капитальных и эксплуатационных вложений [2].

Технологическое решение второй стадии — СФТ — зависит от характера получаемого продукта. Синтезом Фишера–Тропша можно получить смесь углеводородов любого строения, кроме ацетилена, или смесь углеводородов и кислородсодержащих соединений [3]. На



кобальтовых катализаторах обычно получают высокомолекулярные твердые углеводороды — т.н. воски — с числом атомов углерода 19 и более. Однако в случае синтеза жидких углеводородов, так называемой «синтетической нефти» — смеси углеводородов с температурой кипения до 450 °С — процесс GTL сокращается на одну стадию. В настоящее время в промышленности реализованы только технологии с получением высокомолекулярных соединений, которые требуют дополнительной третьей стадии [1–2].

Технологические решения третьей стадии — гидропереработки тяжелых углеводородов — хорошо известны, реализованы и легкодоступны на рынке технологий [1–2]. Ее доля в стоимости технологии ХТЛ составляет не более 20% [1]. Данная стадия представляет собой дополнительную переработку получаемых высокомолекулярных продуктов, целью которой является получение компонентов бензина, керосина и дизельного топлива и основы для получения масел или сырья для химической промышленности.

Синтез углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> — сильно экзотермическая реакция: на 1 моль СО, превращающегося в условиях реакции, выделяется 146–176 кДж тепла [6]. Поскольку распределение продуктов реакции сильно зависит от температуры, важным фактором при осуществлении процесса является отвод тепла. Для этого необходимы катализаторы не просто активные в синтезе, но и термически стабильные, чтобы предотвратить локальные перегревы и, следовательно, деактивацию катализатора из-за спекания и сажеобразования.

Так, в работе [7] для трубчатых реакторов с внутренним диаметром 28 мм предлагается использовать высокопористые пеноматериалы, состоящие из металлов с высокой теплопроводностью, таких как алюминий или медь. На основе полученных экспериментальных данных авторы показали, что в случае небольшого зазора между пеной и стенкой трубы, коэффициент теплопередачи системы «катализатор–стенка» мало зависит от условий конвективных вкладов.

Для отвода тепла СФТ авторы работы [8] предложили использовать монолитный катализатор на основе металлических добавок с разной теплопроводностью: алюминий (чистота > 99 %) и сплав железа с хромом (Fecralloy). Монолиты были приготовлены путем прокатки чередующихся плоских и гофрированных листов в цилиндры диаметром 16 мм и длиной 30 мм с общим объемом монолита 6,03 см<sup>3</sup>. Суспензию Co-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наносили на металлическую подложку для получения покрытия состава: 20 мас.% Co-0,5 мас.% Re / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. СФТ проводили в трубчатом реакторе при 220–250 °С и 2 МПа. Скорость синтез-газа с мольным отношением Н<sub>2</sub>/СО=2 составила 3 и 6 нл/г<sub>кат</sub>·час. Использование такого катализатора позволило увеличить производительность в 4 раз без изменений селективности образования метана (28 %). Селективность образования углеводородов C<sub>5+</sub> составила не менее 56 %. Авторы полагают, что

достигнутые результаты объясняются использованием металл-содержащих монокристаллических структур, улучшающих теплообмен и повышающих длительность эксплуатации катализатора по сравнению с керамическими монокристаллами. Однако катализаторы на основе подобных материалов обладают рядом существенных недостатков, в частности, низкой удельной активностью и сложностью закрепления активных компонентов на гладкой металлической поверхности.

Гидрирование СО с образованием углеводородов является термодинамически выгодным [9]. Если сравнить значения свободных энергий ( $\Delta G^\circ$ ), можно заметить, что реакции, которые протекают с образованием воды, являются наиболее выгодными (1,3,5).



Термодинамически из СО и Н<sub>2</sub> возможно образование углеводородов с любым числом атомов углерода, любого вида и строения (за исключением ацетилена) [4, 5]. Поскольку в СФТ идет образование продуктов через большое количество независимых друг от друга последовательных и параллельных реакций, термодинамическую вероятность образования продуктов можно оценить только по расчетам их общего равновесия. Однако в синтезе Фишера–Тропша число таких реакций теоретически не может быть ограничено, поэтому расчеты такого типа проводить было бы неверно. На этом основании при расчете термодинамики СФТ исходят из предположения о независимости отдельных реакций друг от друга. Например, в работе [10] было опубликовано подробное описание термодинамики СФТ с учетом всех реакций, а также фазовых состояний катализатора.

Действительное распределение продуктов в синтезе Фишера–Тропша, тем не менее, существенно отличается от распределения, оцениваемого термодинамически. Каждая из реакций протекает по определенному пути, который задается кинетикой процесса, а на распределение продуктов могут оказывать влияние как состав катализаторов, так и условия процесса. Химическое превращение смеси СО и Н<sub>2</sub> приводит к образованию исключительно широкой смеси соединений углеводородов, состоящей из различных гомологических рядов.

Синтез Фишера–Тропша — трехфазный процесс, в котором реагенты диффундируют из газовой фазы через жидкую пленку образующихся продуктов к активному центру на поверхности твердого катализатора, на котором происходит их адсорбция.

В общем виде процесс включает в себя следующие стадии:

1. адсорбцию реагентов на поверхности катализатора,
2. активацию (образование активных частиц),
3. рост углеводородной цепи,
4. обрыв цепи,
5. десорбцию продуктов с поверхности катализатора.

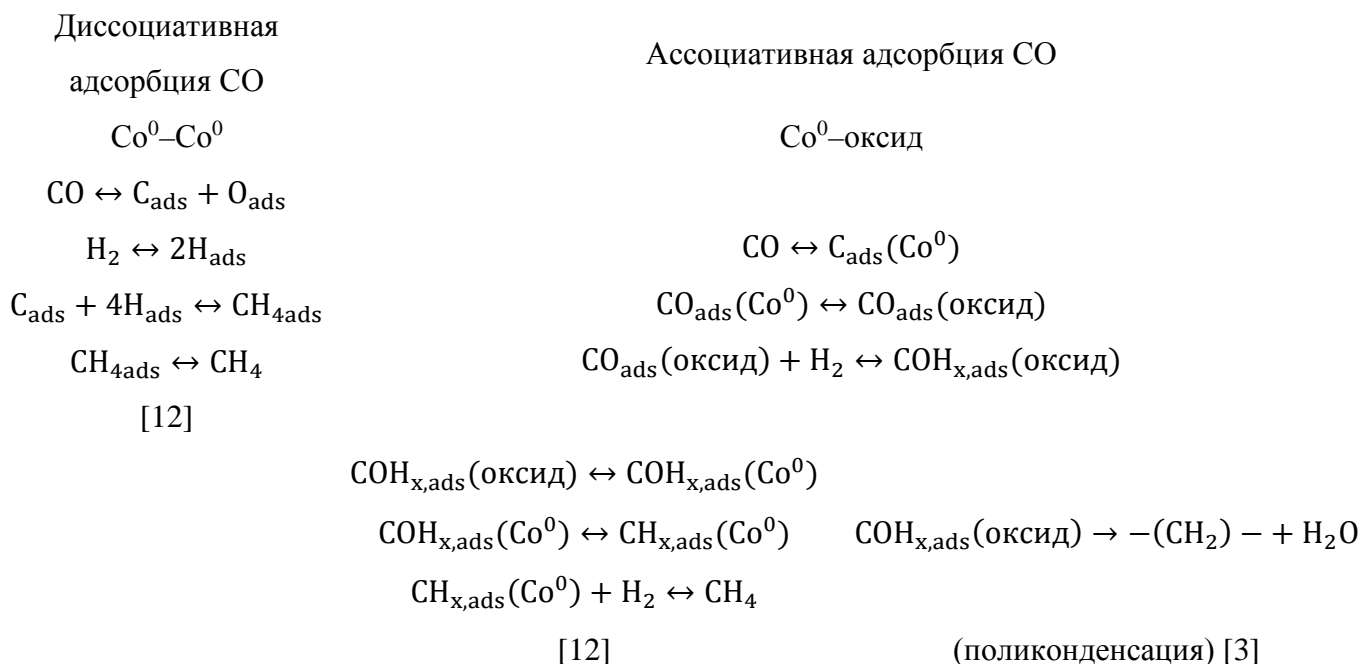
Зарождение углеводородной цепи начинается с одновременной хемосорбции оксида углерода и водорода на поверхности катализатора [11]. Оксид углерода в этом случае соединяется углеродным атомом с металлом, вследствие чего ослабляется связь С–О и облегчается взаимодействие СО и Н<sub>2</sub> с образованием первичного комплекса. На следующей стадии происходит дальнейшее ступенчатое присоединение поверхностного соединения, несущего один углеродный атом, и углеводородная цепочка удлиняется. Рост цепи заканчивается в результате десорбции, гидрирования или взаимодействия растущей цепочки с продуктами синтеза, то есть происходит так называемый обрыв цепи.

Авторы работы [12] исследовали процесс гидрирования СО на нанесенных катализаторах Со/Аl<sub>2</sub>О<sub>3</sub> (1, 3, 10 и 15 масс. % Со) с целью изучения механизма адсорбции молекулы СО. На основании полученных результатов они предположили, что реакция гидрирования СО может протекать по двум механизмам, основанным на:

1. диссоциативной адсорбции СО на металле, за которой следует гидрирование углерода с образованием метана. По мнению авторов работы [13], образующийся здесь в результате диссоциации СО адсорбированный кислород способен взаимодействовать с оксидом углерода с образованием СО<sub>2</sub> или с водородом с образованием воды.
2. спилловере СО и Н<sub>2</sub> на носитель, на котором происходит образование комплекса СОН<sub>x</sub>. Далее этот комплекс диффундирует на металлическую составляющую катализатора, где разлагается и гидрируется с образованием метана.

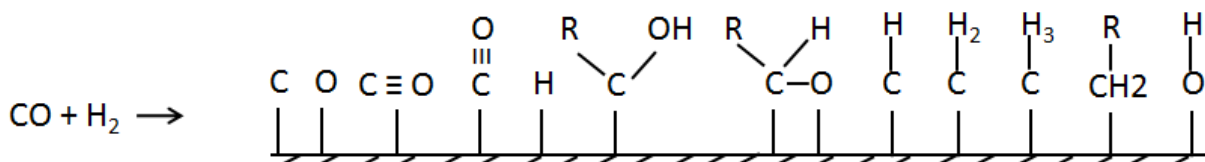
В работе [14] было высказано предположение, что на центрах, где протекает вторая реакция, адсорбция СО носит ассоциативный характер, причем в зависимости от природы

катализатора и условий реакции молекулярные формы ассоциата могут заметно различаться (рис. 1):



**Рисунок 1. Механизм синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> на кобальтовых катализаторах.**

Адсорбированный монооксид углерода на металле может существовать в линейной или мостиковой формах, включающих один, два и более поверхностных атомов металла (рис. 2).



**Рисунок 2. Формы адсорбированного на металле монооксида углерода [15]**

На стадии инициирования цепи на поверхности катализатора могут образовываться различные комплексы, например, COH<sub>x</sub> и CH<sub>x</sub>-фрагменты, каждый из которых может вступать в реакцию полимеризации. Авторами работы [16] было подтверждено экспериментально, что эти радикалы могут взаимодействовать и с растущими углеводородными цепями. В работе [3] делается предположение о том, что радикалы CH<sub>x</sub> и COH<sub>x</sub> могут взаимодействовать и между собой (рис. 1). Кроме того, роль металлического кобальта в процессе полимеризации не ограничивается только адсорбцией CO, он участвует также в активации водорода и его транспорте к центру полимеризации. Таким образом, авторами делается вывод о том, что полимеризация частиц CH<sub>x</sub> может протекать и на оксидной составляющей активного центра, в качестве которой выступает кислотный центр. Катализаторы, не содержащие кислотных

центров, не способны катализировать реакции образования углеводородов из СО и Н<sub>2</sub>, так как не содержат на своей поверхности центров полимеризации.

В литературном обзоре [15] обобщены некоторые экспериментальные данные [17–22] на основе которых предлагаются различные механизмы образования линейных углеводородов из СО и Н<sub>2</sub>. За последние 10 лет опубликовано несколько обзоров о механизмах гидрирования СО в углеводороды, в основе которых лежит математическое моделирование [23–24].

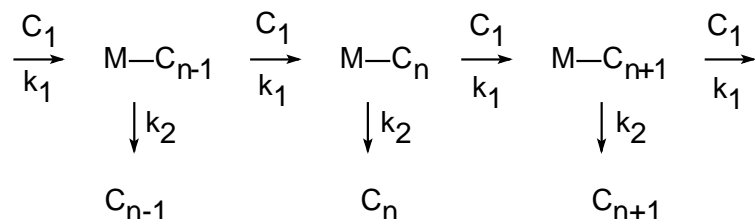
В основе каждого из предлагаемых механизмов лежит предположение, что в результате взаимодействия СО и Н<sub>2</sub> могут образовываться фрагменты  $C_I$  [25]. Полимеризация может протекать тремя путями в зависимости от состава комплекса  $C_I$ , на этой основе были предложены соответствующие механизмы. Главное их отличие состоит в типе частиц, которые внедряются в растущую цепь. В случае полимеризационно-конденсационного —  $C_{I,adc}$  — это кислородсодержащий фрагмент, в случае карбидного механизма — это СН<sub>x</sub>, а в случае механизма включения СО — СО. На основании проведенных экспериментальных исследований [26–27], а также последних достижений в вычислительной химии [1, 23–24, 28, 29–34] исследователи пришли к выводу, что последние две модели наиболее адекватно описывают механизм образования линейных углеводородов из СО и Н<sub>2</sub>. Однако в рамках указанных моделей единственными продуктами синтеза Фишера–Тропша являются нормальные парафины, распределение которых подчиняется кинетике полимеризации.

Растущая линейная цепь, химически связанная с поверхностью катализатора, разрывается в результате β-элиминирования с образованием α-олефина, либо вследствие α-гидрирования с образованием линейного парафина [3, 35]. Последний не проявляет реакционной способности в условиях синтеза Фишера–Тропша и не принимает участия во вторичных превращениях [36]. Однако α-олефины могут как частично гидрироваться, так и повторно включаться в рост цепи после реадсорбции [37–41]. Iglesia и сотр. в своих работах [42–43] показали, что при повторной адсорбции олефинов возможность обрыва цепи в результате гидрирования уменьшается, вследствие чего увеличивается вероятность роста цепи и, следовательно, повышается отношение парафины/олефины. Вероятность вторичных реакций с участием α-олефинов пропорциональна времени контакта [36] и заметно возрастает при увеличении числа атомов углерода в молекуле [44].

Несмотря на большое количество работ, направленных на поиск механизмов, по которым протекает образование продуктов СФТ, ни один из предложенных механизмов не дает исчерпывающее объяснение одновременного образования всех возможных продуктов реакции. Рядом исследователей [11, 45–46] были предложены новые, более сложные модели, которые в своем большинстве представляют комбинацию трех основных моделей. Такие модели должны

учитывать фактически наблюдаемые отклонения от идеального распределения Шульца–Флори–Андерсона, в том числе высокий выход метана, низкий выход этилена и снижение отношения олефин/парафин с увеличением углеродного числа.

Механизм синтеза Фишера–Тропша, рассматриваемый как реакция полимеризации с ростом и обрывом цепи, накладывает серьезные ограничения на распределение продуктов синтеза. Молекулярно-массовое распределение (ММР) продуктов синтеза в стационарных условиях должно подчиняться кинетике полимеризации, которая может быть описана с использованием следующей схемы:



До появления работы [47] анализ молекулярно-массового распределения продуктов синтеза Фишера–Тропша не был систематизирован. В своей работе 1976 года и последующих, обобщенных в монографии [4], авторы применили для описания ММР продуктов синтеза ФТ хорошо известные из химии полимеров уравнения Шульца (7) [48] и Флори (8) [49]:

$$W_n = n\alpha^n \ln^2 \alpha \quad (7)$$

$$W_n = \alpha^{n-1}(1 - \alpha) \quad (8)$$

где  $W_n$  — массовая доля продукта с  $n$  атомами углерода,  $\alpha$  — фактор роста углеводородной цепи (характеризует вероятность ее роста).

Уравнение (7), выведенное для анализа ММР полимеров, полученных радикальной полимеризацией, подходит для описания  $n$ -парафинов,  $n$ -спиртов,  $n$ -алкиламинов, уравнение (8) для линейной поликонденсации — ММР  $n$ -парафинов,  $n$ -олефинов и  $n$ -спиртов. Возможность описания ММР продуктов с помощью этих уравнений подтверждает идею о связи процессов поликонденсации и полимеризации и механизма образования связей С–С в синтезе Фишера–Тропша. Поэтому для стационарно протекающего синтеза Фишера–Тропша по аналогии с процессами полимеризации и поликонденсации параметр  $\alpha$  можно определить соотношением констант роста и обрыва цепи [4]:

$$\alpha = \frac{k_1}{(k_1 + k_2)} \quad (9)$$

Спустя 15 лет после публикации работ Шульца и Флори, Фридель, Андерсон и Сторч в своей работе [50] показали возможность применения обоих уравнений для описания молекулярно-массового распределения продуктов синтеза Фишера–Тропша. Молекулярно-

массовые распределения продуктов СФТ, рассчитанные по уравнениям (7) и (8), близки при больших степенях полимеризации ( $\alpha > 0,5$ ) [4, 47], поэтому оба уравнения можно применять с одинаковым успехом. В настоящее время в русскоязычной литературе используется термин распределение или модель Шульца–Флори–Андерсона, а в иностранной— Anderson–Schulz–Flory или ASF.

Модель Шульца–Флори–Андерсона основана на следующих допущениях [51]:

- после каждого включения молекулы мономера  $C_1$  может произойти дальнейший рост цепи на одно звено или ее обрыв;
- константы скорости роста и обрыва цепи ( $k_1$  и  $k_2$  соответственно) не зависят от длины цепи.

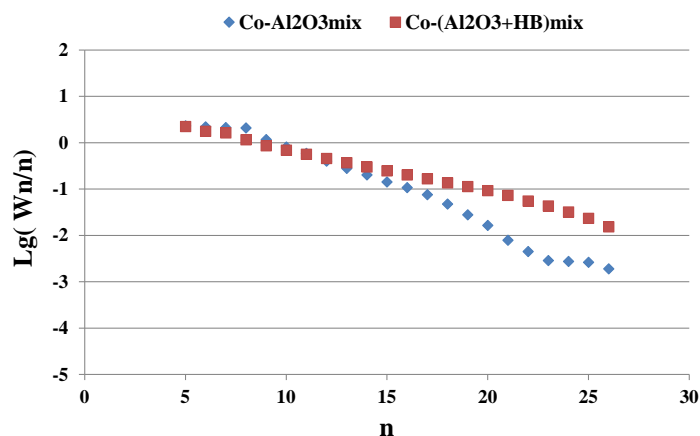
Независимо от величины  $\alpha$  в продуктах одновременно присутствует набор углеводородов с определенной степенью полимеризации в количествах, определяемых уравнением:

$$m_p = (\ln^2 \alpha) P \alpha^P, \quad (10)$$

где  $m_p$  — массовая доля продукта, имеющего степень полимеризации  $P$ , и  $\alpha$  — вероятность роста цепи. Продукты  $C_4$  образуются с максимальным выходом при  $\alpha = 0,6$ ,  $C_6$  — при  $\alpha \approx 0,7$  и т.д. Селективность является основной проблемой синтеза Фишера–Тропша, поскольку не всегда желателен весь набор продуктов реакции, определяемый распределением Шульца–Флори–Андерсона.

При синтезе бензина желательно, чтобы во фракции  $C_5$ – $C_{10}$  присутствовали разветвленные углеводороды; для использования продуктов синтеза в отоплении необходимым является высокое содержание в них низших углеводородов, особенно метана, этана и пропана; для производства пластификаторов, детергентов, синтетических смазочных материалов и др. наиболее важны линейные  $\alpha$ -олефины  $C_6$ – $C_{16}$ . Поэтому одной из наиболее важных областей синтеза Фишера–Тропша так или иначе является разработка путей обхода закона распределения Шульца–Флори–Андерсона с целью улучшения селективности образования желаемого продукта.

Практически вероятность роста углеводородной цепи рассчитывают из угла наклона прямой, полученной в координатах  $\lg(W_n/n) — n$  (рис. 3). В ряде публикаций, посвященных ММР продуктов СФТ авторы отмечают, что прямая линия на таком распределении наблюдается лишь в  $C_4$ – $C_{12}$  [52–54]. Таким образом, для традиционных катализаторов синтеза Фишера–Тропша наблюдаются отклонения от идеального распределения [52–55]. Некоторые авторы предлагают использовать суперпозицию из двух вероятностей роста цепи ( $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ ), объясняя такое бимодальное распределение и отклонения от распределения Шульца–Флори–Андерсона различными причинами, например, вторичными включениями олефинов  $C_2$ – $C_4$  в растущую



**Рисунок 3. Пример ММР Шульца–Флори–Андерсона для углеводородов  $C_5$ – $C_{26}$  для бесцеолитного и цеолитсодержащего катализатора СФТ**

цепь [53–54, 56–57]. Количество метана в составе продуктов синтеза ФТ не подчиняется распределению Шульца–Флори–Андерсона, так как он может образовываться по двум механизмам, а этилена — поскольку он может инициировать рост цепи или внедряться в уже растущую цепь. Таким образом, поскольку вероятность роста цепи  $\alpha$  принято определять по прямому участку или нескольким участкам зависимости  $lg(W_n/n) \sim n$ , ее экспериментальное определение является приблизительным.

На рисунке 4 представлены наиболее часто встречающиеся зависимости ММР Шульца–Флори–Андерсона [58]. Тип 1 характеризуется большим выходом метана, что может быть связано с несколькими путями его образования (рис. 1). Тип 2 характеризуется низким содержанием этана и этилена, причинами чего может быть участие интермедиатов  $C_2$  в росте и обрыве углеродной цепи. Типы 3 и 3' могут наблюдаться в ММР продуктов, образовавшихся в присутствии катализаторов, содержащих два или более вида активных центров. Типы 4 и 4' могут свидетельствовать о протекании СФТ в нестационарных условиях или больших потерях в процессе сбора и/или анализа продуктов  $C_7$  и выше.

Для повышения селективности образования углеводородов  $C_{5+}$  или еще более узкой фракции продуктов синтеза Фишера–Тропша необходимо оперировать такими параметрами процесса, как парциальные давления водорода, монооксида углерода и воды, температура синтеза, а также составом выбранного катализатора для повышения его активности в одной из протекающих реакций [52–54].



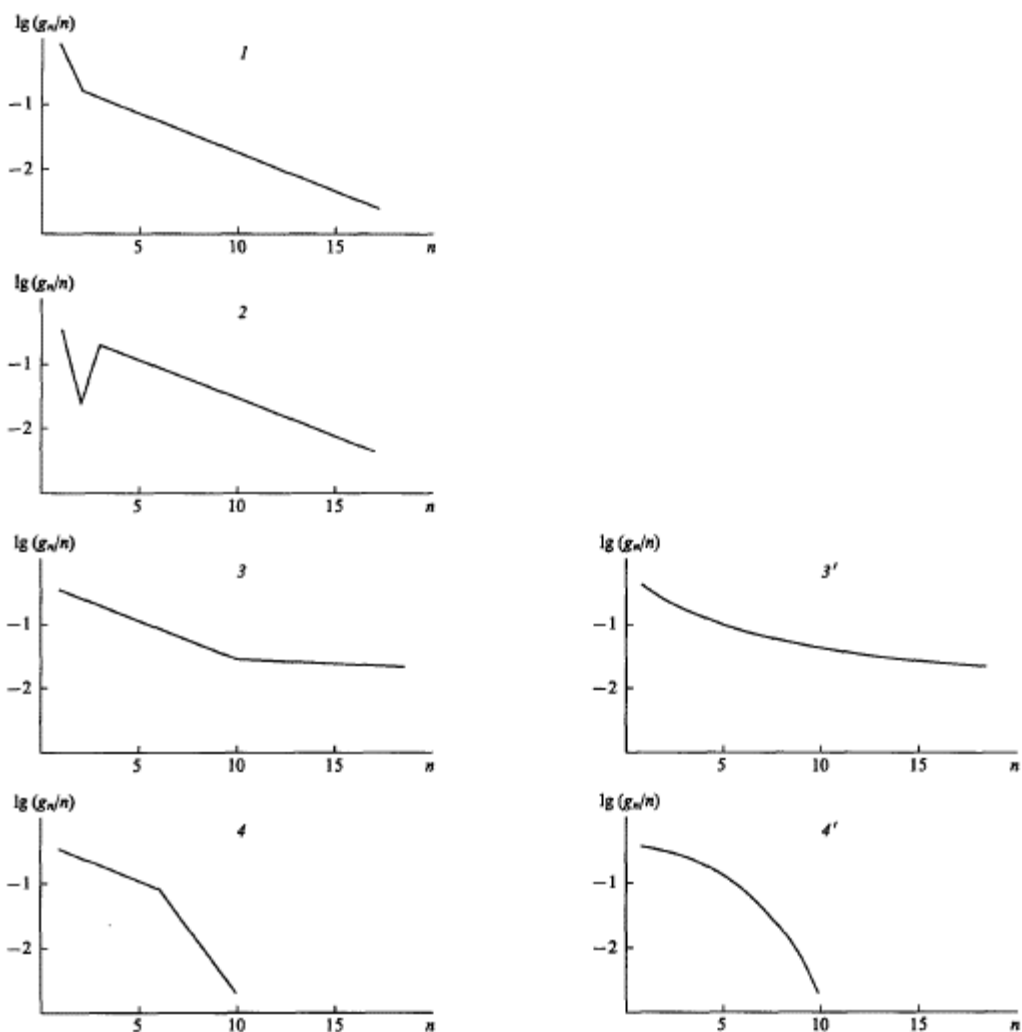


Рисунок 4. Пример ММР Шульца–Флори–Андерсона для разных случаев [58]

### 1.1.2 Продукты синтеза Фишера–Тропша

В результате синтеза Фишера–Тропша получается смесь углеводородов, отличающихся как различным молекулярным весом, так и строением, среди них есть те, что при нормальных условиях являются твердыми веществами (т.н. восками), жидкостями и газами  $C_2$ – $C_4$  [1, 59–60]. Содержание восков — углеводородов  $C_{19+}$  — по реализованным в промышленности технологиям составляет до 40 мас. %, жидких углеводородов дизельной фракции — до 30%, легкой фракции жидких углеводородов (нафты) — до 25%, и газообразных углеводородов — до 10% от общего количества получаемых синтетических углеводородов. Все получаемые продукты могут быть сырьем для нефтеперерабатывающей, нефтехимической и химической промышленности, в том числе для производства высококачественных моторных топлив.

Газообразные углеводороды могут быть переработаны в ароматические углеводороды путем каталитической ароматизации. В качестве другого примера, компания Sasol получает

этилен и пропилен как непосредственные продукты высокотемпературного синтеза Фишера–Тропша, так и пиролизом легких фракций синтеза [61]. Пропилен можно направлять на олигомеризацию для получения компонентов моторных топлив и на полимеризацию для получения полипропилена [62].

Высшие  $\alpha$ -олефины являются ценным сырьем при получении целого ряда химических веществ [60, 63]: бытовых моющих средств, флотореагентов, эмульгаторов, компонентов смазочно-охлаждающих и бурильных жидкостей, пластификаторов, различных типов присадок, синтетических низко застывающих масел, полимеров, депрессорных присадок для нефтей и нефтепродуктов, высших алкиламинов, высших алкилалюминийорганических соединений, теплоносителей, синтетических жирных спиртов и кислот, а также при получении компонентов различных композиций (мастик, герметиков, покрытий). Синтезом Фишера–Тропша можно получать  $\alpha$ -олефины с нечетным числом атомов углерода, которые недоступны для получения традиционными методами, в частности, олигомеризацией этилена [64]. Надо отметить, что наиболее значительная часть (до 50%) производимых в промышленности  $\alpha$ -олефинов используется в качестве дополнительных мономеров при синтезе сополимеров.

*Нафта* представляет собой смесь углеводородов  $C_5$ – $C_{10}$ . Нафта, полученная в присутствии традиционных кобальтовых катализаторов, может служить сырьем для получения легких олефинов методом пиролиза. Благодаря чистоте и высокому содержанию линейных парафинов, она позволяет получить больший по сравнению с нефтью нефтеперерабатывающих заводов выход легких олефинов [64]. Поскольку синтетическая нафта не содержит циклических углеводородов, ее можно использовать в качестве растворителя в ряде химических процессов. В качестве компонента бензинов ценность нефти, полученной на обычных кобальтовых катализаторах, невелика, поскольку имеет низкое октановое число. В частности, в работе [60] рекомендуют для получения высококачественного бензина нефть разогнать на три фракции: фракцию  $C_5$ – $C_6$  направить на изомеризацию,  $C_7$ – $C_{10}$  — на платформинг, олефины  $C_3$ – $C_4$  — на олигомеризацию с последующим гидрированием. Несмотря на то, что большое количество дополнительных процессов, необходимых для получения бензина приемлемого качества, не привлекательно с экономической точки зрения, компания Sasol производит высокооктановый бензин из нефти синтеза Фишера–Тропша [65]. При реализации синтеза Фишера–Тропша в присутствии цеолитсодержащих катализаторов получаемая нафта содержит значительное количество изопарафинов и не содержит ароматики и может служить добавкой к прямогонному бензину для улучшения его качества [3, 66].

Если нефть не отделять от других жидких углеводородов, то получаемый жидкий продукт часто называют синтетической нефтью. Синтетическая нефть — прозрачная

слабовязкая стабильная жидкость, представляющая собой смесь нормальных и разветвленных углеводородов C<sub>5</sub>–C<sub>19</sub> [67]. Продукт может быть использован для дальнейшей переработки в моторные топлива и в качестве сырья для химической и нефтехимической промышленности

**Таблица 1. Сравнение свойств синтетической и минеральных нефтей [68]**

Показатели	Нефть		
	Арабская легкая	Брент	Синтетическая
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	860	830	789
Содержание серы, ppm	19000	4000	<10
Содержание азота, ppm	1100	1300	<10
Дизельных фракций, мас. %	46	49	52
Тяжелых фракций, мас. %	42	37	40

или как самостоятельный товарный продукт. В таблице 1 приведена сравнительная характеристика синтетической и минеральных нефтей. Хорошо видно, что синтетическая нефть практически не содержит нежелательных соединений серы и азота и превосходит указанные нефти по содержанию дизельных фракций.

*Керосиновая фракция* (фракция углеводородов C<sub>9</sub>–C<sub>14</sub>) может служить ценным сырьем для получения ракетных топлив и поверхностно-активных соединений [1]. В процессах GTL это продукт образуется как при первичном фракционировании полученной на стадии СФТ смеси углеводородов, так и при гидрокрекинге и гидроизомеризации восков с последующим разделением в ректификационной колонне.

*Дизельная фракция* (фракция углеводородов C<sub>11</sub>–C<sub>18</sub>), также получаемая по технологии GTL при первичном фракционировании продуктов синтеза и при гидрокрекинге и гидроизомеризации восков, как правило, является основным целевым продуктом процесса и характеризуется высоким цетановым числом (табл. 2). Дизельное топливо на ее основе практически не содержит соединений серы и ароматических углеводородов. Кроме того, она, как любой нефтепродукт на основе парафинов, характеризуется низкой температурой воспламенения [69]. Легче всего воспламеняются нормальные парафины (цетановое число —

**Таблица 2. Сравнительный анализ дизельных фракций [64]**

Показатель	Стандартное дизельное топливо	Продукт синтеза Фишера–Тропша	
		Низкотемпературного	Высокотемпературного
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	846	769–791	803
Фракционный состав, °С			
начало кипения	174	159–210	230
50%	253	244–300	254
90%	312	327–334	323
последняя капля	344	338–358	361
Содержание ароматики, мас. %	30	<2	10
Цетановое число	45–50	70–80	50

56–103) и олефины (40–90), труднее всего — ароматические углеводороды (5–30). С ростом молекулярной массы углеводорода цетановое число возрастает. Однако при цетановом числе больше 60 снижается полнота сгорания топлива, повышается его расход и возрастает дымность отработавших газов. Стандартное топливо характеризуется цетановым числом 45, а топливо высшего качества — 50–55. Смазывающие свойства синтетического дизельного топлива ниже вследствие отсутствия ароматических соединений, а температура застывания выше, чем у минерального [60, 70–71]. Состав выхлопных газов синтетического дизельного топлива содержит значительно меньшее количество вредных для человека окружающей среды компонентов: углеводородов — на 40, CO — на 18, NO<sub>x</sub> — на 12, а пыли — на 24 мас. %. Вследствие такого сочетания достоинств и недостатков синтетическое дизельное топливо может использоваться для облагораживания прямогонных дизельных топлив [72]. При этом снижаются затраты для обеспечения соответствия топлива экологическим характеристикам топлива.

*Воск* (церезин), полученный синтезом Фишера–Тропша, — продукт высокого качества, находящий применение в фармакологической и парфюмерной промышленности, а также в производстве свечей, мастик, пластификаторов, вощеной бумаги, сплавов для точного литья [1] [73]. От продуктов минерального происхождения синтетические воски отличает высокая чистота и более высокая температура плавления. Также эти тяжелые парафины характеризуются низкими показателями розлива и летучести и являются лучшим базовым сырьем для производства смазок по сравнению с продуктами нефтепереработки [74]. Основа для производства масел, получаемая из воска гидрокрекингом и гидроизомеризацией, не требует последующих процессов очистки масел от соединений серы и ароматических углеводородов [1]. Отсутствие в этих маслах примесей гетероатомов, низкое содержание ароматических соединений делают их менее коррозионными.

## **1.2 Требования, предъявляемые к компонентам топлив**

Получаемые топлива должны отвечать определенным требованиям, основными из которых являются следующие [69]:

- энергетические и термодинамические характеристики продуктов сгорания. При горении топлива должно выделяться максимальное количество тепла, продукты сгорания должны иметь малую молекулярную массу, небольшие теплоемкость и теплопроводность, высокое значение произведения удельной газовой постоянной на температуру горения;

- прокачиваемость. Топлива должны надежно прокачиваться по топливной системе машин, трубопроводам, насосам, системам регулирования при любых условиях окружающей среды;
- испаряемость. Испарение должно быть минимальным в условиях хранения и транспортировки, но при этом топлива должны иметь достаточную испаряемость для обеспечения надежного воспламенения и горения с оптимальной скоростью в камерах сгорания двигателей;
- минимальная коррозионная активность;
- стабильность в условиях хранения и применения. Топлива в течение длительного времени не должны изменять физико-химические и эксплуатационные свойства;
- токсичность. Это требование относится не столько к самому топливу, сколько к продуктам его сгорания, которые должны быть нетоксичными.

Бензины — топлива, выкипающие в общем случае в интервале температур 28–215 °С, предназначены для применения в двигателях внутреннего сгорания с принудительным воспламенением. В настоящее время совершенствование производства бензинов заключается в ужесточении требований к экологичности [69]. Ниже описаны некоторые из них.

Октановое число (ОЧ) – условный показатель, характеризующий стойкость бензинов к детонации и численно соответствующий детонационной стойкости модельной смеси 2,2,4–триметилпентана и н-гептана. ОЧ изооктана принимают за 100 единиц, а н-гептана – за 0 (Приложение). Ароматические углеводороды повышают детонационную стойкость бензинов, но ухудшают характеристики их сгорания.

Испаряемость бензина определяется прежде всего его фракционным составом. От испаряемости зависят запуск двигателя (судят об этом по температурам начала кипения и выкипания 10 об. %) экономичность двигателя, скорость перехода двигателя с одного режима работы на другой (на это влияет температура выкипания 50 об. %) и полнота сгорания топлива (определяется температурой выкипания 90 об. % фракций и температурой конца кипения).

Химическая стабильность в процессе хранения, транспортировки и применения бензинов определяется, как принято считать, содержанием олефинов [75]. Возможные изменения в химическом составе бензинов при хранении обусловлены реакциями окисления и полимеризации.

Прямогонные бензины часто содержат много активных сернистых соединений ( $H_2S$  и низшие меркаптаны), которые вызывают сильную коррозию топливной системы [69]. Полнота очистки бензинов от этих соединений контролируется анализом на медной пластинке. Неактивные сернистые соединения (тиофены, сульфиды, высшие меркаптаны) при сгорании

образуют оксиды серы, под действием которых происходит быстрый коррозионный износ деталей двигателя, снижается мощность, ухудшается экологическая обстановка. Допустимое содержание этих соединений в составе бензина ограничено.

Содержание бензола в бензине строго регулируется, так как бензол является мутагенным и канцерогенным веществом.

В России в настоящее время требования к качеству автомобильных бензинов регламентируются ГОСТ Р 51105-97 и ГОСТ Р 51866-2002. Недавно, ради улучшения экологической обстановки в плотнонаселенных регионах, был введен в действие ГОСТ Р 52201-2004 на этанольное моторное топливо, а с 2009 года технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» также регламентирующий экологические нормы выпускаемых топлив: массовая доля серы не должна превышать 10 ppm, а содержание бензола должно быть не более 1 об. %.

Реактивные топлива (керосин) — топлива, выкипающие в пределах 140–280 °С. Реактивные топлива должны удовлетворять повышенными требованиями надежности, поэтому для их эксплуатационных и физико-химических характеристик используют более 30 различных показателей. Остановимся на некоторых из них.

Высокая теплотворная способность и плотность необходимы для обеспечения максимальной дальности полета при ограниченном объеме топливных баков [75]. Однако углеводороды с наибольшей плотностью — например, ароматические — нежелательны, поскольку проявляют повышенные нагарообразующие свойства и гигроскопичность. Теплота сгорания топлив определяется групповым составом: наибольшее ее значение характерно для парафиновых, наименьшее — для ароматических углеводородов.

При низких температурах в топливе могут образовываться кристаллы льда в результате замерзания воды или кристаллы n-парафинов [69]. Растворимость воды в топливе зависит от группового состава: наибольшая — в ароматических углеводородах, наименьшая — в парафиновых. Соотношение этих компонентов определяет низкотемпературные свойства керосиновых топлив. При одинаковом числе углеродных атомов в молекуле нефтяные углеводороды имеют большую плотность и меньшую температуру застывания, чем парафиновые углеводороды.

Регламентируется экологически важное содержание серы ( не выше 500 ppm), а с точки зрения стабильности и коррозионной активности — содержание непредельных углеводородов и меркаптанов (содержание меркаптановой серы не более 10 ppm).

Дизельные топлива — топлива, выкипающие в общем случае в интервале температур 240–350 °С, предназначены для дизельных и двигателей. В состав летнего дизельного топлива входят, как правило, углеводороды с длиной цепи C<sub>6</sub>–C<sub>27</sub>, в состав зимнего и арктического — C<sub>6</sub>–C<sub>19</sub>. Остановимся более подробно на некоторых эксплуатационных характеристиках дизельного топлива [69]:

Цетановое число (ЦЧ) — определяет мощностные и экономические показатели работы двигателя. Определение ЦЧ проводят согласно ГОСТ 3122-67 (Приложение). Чем выше содержание ароматических углеводородов в дизельном топливе, тем ниже цетановое число. В соответствии с ГОСТом 305-82 значение ЦЧ дизеля в зависимости от типа должно быть в пределах 45–51.

Вязкость и плотность топлива связаны с процессами испарения и смесеобразования в камере сгорания дизельного двигателя. Чем они ниже, тем лучше происходит распыление, тем выше полнота сгорания и ниже расход топлива. Наименьшей вязкостью обладают алифатические углеводороды, причем вязкость быстро растет при понижении температуры окружающей среды.

Низкотемпературные свойства. Эти свойства чрезвычайно важны при хранении и использовании дизельного топлива зимой и, в особенности, в условиях Арктики. Изопарафины понижают температуру застывания дизельного топлива, а длинноцепочечные линейные парафины, напротив, в первую очередь выделяются в виде кристаллов при охлаждении. Температура застывания летних дизельных топлив должна быть не выше –10 °С, зимних — –35 °С, арктических — –55 °С.

Экологические характеристики топлива по главному нормативному документу ГОСТ 305-82 прежде всего регламентируются содержанием серы — не более 2000 ppm, в том числе меркаптанов — не свыше 100 ppm. Однако более современные требования, в частности, вышеупомянутый технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» еще сильнее ограничивают содержание серы в топливе, пока величиной 500 ppm.

Содержание ароматических углеводородов определяет, среди прочего, эмиссию оксидов азота с выхлопными газами. Наиболее экологически опасными являются полициклические ароматические углеводороды, которые в двигателе полностью не сгорают [69]. В России содержание полициклических ароматических углеводородов в дизельном топливе ограничено величиной 11 мас. % согласно техническому регламенту «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».

Сравнительные данные по составам прямогонных топлив и полученных синтезом Фишера–Тропша в присутствии традиционных железных и кобальтовых катализаторов и их соответствие требованиям ГОСТов приведены в таблице 3. Хорошо видно, что содержание ароматических углеводородов в продуктах синтеза Фишера–Тропша составляет на более 2 %. При этом содержание серы в них не превышает 0,2 ppm. Такое содержание нежелательных компонентов полностью удовлетворяет требованиям к моторным топливам. В то же время цетановое число дизельного топлива, которое по требованиям ГОСТов должно быть 45–51, у синтетических углеводородов составляет не менее 70. Существует большое количество публикаций, в которых предлагается решать эту «проблему» смешением дизельных и керосиновых топлив, полученных из нефти с дизельной и керосиновой фракциями, полученными синтезом Фишера–Тропша [76–80]. Кроме того, углеводороды, полученные синтезом Фишера–Тропша имеют плотность ниже, чем углеводороды первичной перегонки нефти (760–790 против 830–860 кг/м<sup>3</sup>) [78–79].

Таким образом, для получения высокооктанового бензина, получаемая синтезом Фишера–Тропша, синтетическая нефть должна содержать: ароматические соединения, малоразветвленные олефины, причем  $\alpha$ -олефины понижают ОЧ бензина, а также изопарафины. Октановое число бензина также зависит от числа углеродных атомов в образующимся продукте, снижаясь с его ростом.

Среди углеводородных фракций, получаемых в синтезе Фишера–Тропша, наиболее привлекательными для дальнейшей переработки считаются дизельные и керосиновые фракции [60, 64]. Содержание олефинов в этих топливах напрямую не регулируются, но косвенно связано с требованиями к термической стабильности топлива. Высокое содержание парафинов увеличивает цетановое число дизельного топлива, а содержание изопарафинов желательно для улучшения низкотемпературных характеристик дизельного и керосинового топлив. Ароматические соединения, которые, с одной стороны, должны обеспечить высокую плотность топлива, но с другой приводят к неполному его сгоранию, в получаемой синтезом Фишера–Тропша, синтетической нефти практически отсутствуют (табл.3).



Таблица 3. Групповой состав продуктов							
Фракция	Температуры кипения, °С	Групповой состав	Первичная перегонка нефти	Синтез Фишера–Тропша			Требования <sup>1</sup>
				Fe (HTFT) [81–84]	Fe (LTFT) [81, 82]	Традиционные Со (LTFT)	
				мас. %			
Бензиновая фракция	Н.к.–215	Н-парафины	60–65	20–30	60–70	60–70	<sup>2</sup>
		Изопарафины	20–30			5–30	Необходимы <sup>3</sup>
		Олефины	Менее 1	70	10–30	Менее 2	14–25
		Нафтены	20–50	Не образуются	Не образуются	Не образуются	<sup>4</sup>
		Ароматика	6–22	3–5	Менее 2	Менее 2	12–20
		Оксигенаты	Примеси	15–30	Менее 2	Менее 1	Менее 2
Керосин	140 до 280	Н-парафины	20–60	15–20	50–60	75–85	<sup>5</sup>
		Изопарафины	10–15			7–9	10–20
		Олефины	до 2	65	2–5	7–8	10–18
		Нафтены	20–50	Не образуются	Не образуются	Не образуются	Желательны
		Ароматика	6–25	5–7	Менее 2	Менее 1	10–20
		Оксигенаты	Примеси	10–12	Менее 1	Менее 1	Менее 2
Дизель	240–350	Н-парафины	10–40	10–25	50–60	70–80	10–15
		Изопарафины	5–25			Менее 1	<sup>6</sup>
		Олефины	Менее 1	45–60	10–15	Менее 1	10–18
		Нафтены	20–30	Не образуются	Не образуются	Не образуются	<sup>7</sup>
		Ароматика	10–30	5–15	Менее 2	Менее 1	5–10
		Оксигенаты	Примеси	5–10	Менее 2	Менее 1	<sup>8</sup>

<sup>1</sup> рассчитаны из требований ГОСТов для топлив (ГОСТ Р 51105-97, ГОСТ Р 51866-2002, ГОСТ Р 52201-2004, ГОСТ 305-82)

<sup>2</sup> регламентируются эксплуатационными показателями

<sup>3</sup> Важны для достижения ОЧ

<sup>4</sup> регламентируются эксплуатационными показателями

<sup>5</sup> регламентируются эксплуатационными показателями

<sup>6</sup> регламентируются эксплуатационными показателями

<sup>7</sup> регламентируются эксплуатационными показателями

<sup>8</sup> регламентируются эксплуатационными показателями

### 1.3 Катализаторы синтеза Фишера–Тропша

В качестве катализаторов синтеза Фишера–Тропша традиционно используются металлы VIII группы таблицы Д.И. Менделеева. Выбор металла зависит от ряда параметров, например, от источника сырья (синтез-газ, уголь или биомасса), цены активного металла и набора желаемых продуктов.

Активные в СФТ металлы можно разделить по их «специфичности» в образовании того или иного продукта: никель, палладий и платина наиболее активны в получении метана; железо, кобальт и рутений — высших углеводов и моноспиртов [1, 4]; осмий [85] и иридий [86] отличаются низкой активностью. Впрочем, так как иридий легко образует комплекс с молекулой СО, он является весьма полезным в исследовании моделей отдельных стадий сложного процесса гидрирования монооксида углерода [4, 87]. В промышленности для синтеза углеводов из СО и Н<sub>2</sub> используются катализаторы на основе железа или кобальта.

В присутствии железных катализаторов при давлениях 2–3 МПа и температурах 240–350 °С можно синтезировать смеси с большим содержанием олефинов, разветвленных парафинов и кислородсодержащих соединений. При температурах выше 250 °С активно протекают реакции водяного газа и диспропорционирования СО. В результате реакции водяного газа образуется дополнительное количество водорода, поэтому при синтезе в присутствии катализаторов на основе железа мольное соотношение Н<sub>2</sub>/СО составляет не более 1,8. Помимо этого, по реакции водяного газа образуется большое количество диоксида углерода. Таким образом, исходя в том числе из экологических соображений, использование железа в качестве катализатора синтеза Фишера–Тропша с целью получения углеводов топливного ряда, несмотря на низкую себестоимость, не всегда оправдано.

Наиболее селективными катализаторами синтеза углеводов топливного назначения из СО и Н<sub>2</sub> считаются кобальтовые: в их присутствии практически не образуются кислородсодержащие и ароматические соединения, и они не так активны в реакции водяного газа. При умеренных температурах (200–250 °С) и давлениях 0,1–1 МПа в их присутствии наиболее селективно образуются линейные высокомолекулярные насыщенные парафины. Благодаря более низким эксплуатационным температурам количество метана в присутствии таких катализаторов ниже, чем на железных. Кобальтовые катализаторы используются для получения углеводов из смеси СО и Н<sub>2</sub>, полученной из природного газа с соотношением Н<sub>2</sub>/СО~2–2,5.

Активные металлы чаще всего наносят на пористое вещество — носитель (нанесенные катализаторы). Благодаря распределению активного металла поверх носителя, увеличивается поверхность работающего катализатора. Это позволяет экономить дорогостоящие вещества,

предотвращает спекание активного компонента при высоких температурах, удлиняет срок службы катализатора, а в ряде случаев — стабилизирует его.

### 1.3.1 Традиционные кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша

Для получения углеводородов кобальтовые катализаторы предпочтительнее ввиду их селективности в образовании длинноцепочных парафинов, низкой активности в реакции водяного газа, а также относительно высокой сопротивляемости к деактивации водой синтеза [88].

Так как кобальт достаточно дорог, очень важно минимизировать его содержание в катализаторе, и в то же время создать высокую удельную активную поверхность металла [89]. Для создания такой поверхности обычно используют промоторы. Промоторы могут различаться по своим функциям: структурные, которые способствуют образованию развитой поверхности катализатора, препятствуют рекристаллизации каталитически активной фазы, ее спеканию и сильному взаимодействию металл-носитель, и энергетические промоторы, которые увеличивают скорость химической реакции и влияют на ее селективность.

В качестве промоторов для повышения активности кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша могут быть использованы, например, благородные металлы VIII группы таблицы Д. И. Менделеева. Эти металлы обладают способностью диссоциировать водород, вследствие чего при их добавлении к кобальтовым катализаторам легче протекает восстановление оксидов кобальта. Это приводит к снижению температуры восстановления и значительному повышению активности данных каталитических систем. Так, введение 0,1–0,7 % Pd или Ru в катализаторы 10% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 10% Co/SiO<sub>2</sub> позволило повысить конверсию CO (на 10 %) и выход углеводородов C<sub>5+</sub> (с 55 до 95–97 г/м<sup>3</sup>) по сравнению с непромотированным катализатором. Кобальт-рутениевые катализаторы при этом отличались высокой селективностью в отношении образования жидких продуктов (более 80%) [90]. Помимо этого, кобальтовые катализаторы, содержащие благородные металлы, имеют большой срок службы. Они могут быть регенерированы в процессе работы непосредственно в реакторе СФТ. Так, дезактивированный катализатор Co–Ru/TiO<sub>2</sub> (Co/Ru = 10–400) может быть регенерирован водородом при 160–200°C, при этом активность катализатора восстанавливается на 90% [91].

Помимо благородных металлов, в качестве промоторов в кобальтовый катализатор добавляют оксиды щелочных металлов. Они увеличивают теплоту адсорбции CO и уменьшают теплоту адсорбции H<sub>2</sub> [25]. Это приводит к ускорению реакций, в которых расходуется CO: растет средняя молекулярная масса продуктов, снижается метанообразование, увеличивается соотношение олефины/парафины. Благодаря тому, что щелочные промоторы увеличивают

подвижность молекулы CO на поверхности носителей типа SiO<sub>2</sub> или TiO<sub>2</sub>, усиливается влияние носителя на каталитические свойства. В работе [92] показано, что они способны активировать молекулу CO, изменяя энергию связи C–O и увеличивая миграционную способность молекулы. С конца XX века известно, что щелочные металлы могут улучшать селективность образования целевого продукта в СФТ [93]. По данным [94] вероятность роста цепи увеличивается с 0,75 до 0,82 при добавлении 0,2% Na, K, Rb или Cs в катализатор 14%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В работе [95] изучали влияние примесей в синтез-газе, полученном из биомассы, на СФТ в реакторе с неподвижным слоем катализатора 12%Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 210 °С, H<sub>2</sub>/CO=2 и 2 МПа. Соответствующие соли металлов Na, K, Ca и Mg вводили методом пропитки на стадии приготовления катализатора. Авторы пришли к выводу, что присутствие щелочноземельных металлов снижает вероятность роста цепи. В тоже время в присутствии катионов Na<sup>+</sup> (100–400 ppm) образуется большее количество олефинов, чем в присутствии Ca<sup>2+</sup> (100–1000 ppm). В таких же условиях авторами другой работы был испытан катализатор 20%Co-0,5%Re/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [96]. Присутствие катионов Na<sup>+</sup> (10 до 1000 ppm) привело к увеличению селективности образования C<sub>5+</sub> и CO<sub>2</sub> и снижению — метана.

Методики приготовления катализаторов синтеза Фишера–Тропша разнообразны, ее выбор зависит от многих факторов, в частности, от условий эксплуатации и желательного набора продуктов СФТ.

Так, современные кобальтовые катализаторы могут быть приготовлены пропиткой носителя растворами соединений кобальта, их совместным осаждением из растворов, а также методом физического смешения. Разные методы приготовления приводят к различной структуре получаемого катализатора, - следовательно, можно ожидать, что мы определяем каталитические свойства выбирая метод приготовления катализатора.

В работе [97] сравнивали методики приготовления кобальт-цеолитного катализатора синтеза Фишера–Тропша: вакуумная пропитка в избытке раствора нитрата кобальта (IMP), классическая пропитка с учетом объема пор носителя (IW), физическая смесь Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и цеолита (PHY), а также осаждение из водного раствора соли кобальта избытком щелочного осадителя (PCT). Тестирование катализаторов 20 мас. % Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, нанесенных на цеолит Beta, проводили в реакторе со стационарным слоем катализатора при 230 °С, 1 МПа, 1705 ч<sup>-1</sup> и мольном соотношении H<sub>2</sub>/CO=2. Наибольшая конверсия CO (51%) была получена в присутствии катализатора, приготовленного методом IW, следующая по величине конверсия CO и схожий состав продуктов был получен в присутствии катализатора, приготовленного методом IMP. Физическая смесь была наименее активна: конверсия CO в ее присутствии не превышала 13 %. В присутствии физической смеси образовалось до 56 % изопарафинов против 31–35 % для

пропиточных катализаторов. Катализатор, приготовленный соосаждением, также не отличался высокой конверсией СО (20 %), и в его присутствии образовалось более 60 % изопарафинов. Следует также отметить, что селективности образования метана и газообразных углеводородов  $C_2-C_4$  оказались наибольшими в присутствии катализатора РСТ и составили, соответственно, 36 % и 5 %, против 10–14 % и 1–2 % для остальных катализаторов.

Какой бы метод приготовления ни был выбран, перед проведением синтеза Фишера–Тропша катализатор необходимо активировать для получения определенных размеров кристаллитов  $Co^0$  и его оксидов. Активацию можно проводить как *ex-situ* [98], так и *in-situ*. В патенте [99] свежеприготовленный катализатор синтеза Фишера–Тропша сначала смешивается с жидкими углеводородами и нагревается до температуры 250°C *in-situ* в реакторе, а затем подвергается контакту с водородсодержащим газом. При повышенной температуре не менее 300°C в реакторе или вне его кобальтовый катализатор может быть активирован газом, содержащим углеводороды, водород и СО [100]. Так, в работе [101] предлагается активировать катализатор синтеза Фишера–Тропша *in-situ* в реакторе с суспендированным слоем катализатора при помощи газа, содержащего водород и монооксид углерода (менее 0,5 об.%) при температурах 250–300°C. В качестве водородсодержащего газа могут применяться также смеси водорода с азотом или метаном. Восстановление может быть проведено при атмосферном или повышенных давлениях вплоть до 25 бар [102]. Температура активации зависит от носителя, на который нанесен активный металл, и для кобальта при восстановлении водородом обычно составляет 350–400 °C [1]. Однако, по мнению авторов [103], возможно приготовление высокодисперсного катализатора на основе кобальта с участием лимонной кислоты без последующего восстановления.

Размер частиц кобальта, образующихся в процессе активации, оказывает влияние на активность и селективность катализатора в синтезе Фишера–Тропша. В промышленных условиях частицы кобальта могут достигать 20 нм [104]. Для повышения активности катализаторов логичным было бы увеличить дисперсность кобальта на поверхности носителя. Еще в 80-х годах прошлого века появились работы, посвященные изучению этого вопроса [105–106]. Позже, Iglesia и сотр. в своих работах [107–108] наблюдали увеличение активности катализатора в синтезе ФТ со снижением размера частиц кобальта от 200 до 9 нм. Однако в работах, где исследуются влияние более мелких частиц кобальта, результаты менее однозначны. Так, в работах [105–106, 110–118] указывается на резкое снижение активности катализатора с увеличением длительности эксплуатации катализатора, при размере частиц кобальта менее 10 нм. В других работах делается вывод об отсутствии влияния размера частиц

кобальта менее 14 нм на активность катализатора вне зависимости от носителя [107–109, 119–123].

Многие исследователи пришли к выводу, что низкая степень восстановления мелких оксидных кластеров может приводить не только к низкой активности, но также к образованию карбидов [105, 121, 124–126].

При использовании оксидных носителей неизбежно формирование невосстанавливаемых смешанных оксидов, таких как силикаты или алюминаты кобальта, которые могут образовываться в процессе приготовления катализаторов [126–128]. В этом случае сделать вывод о влиянии размера непосредственно частиц кобальта, а не смешанных оксидов, образовавшихся в ходе приготовления катализатора, на активность катализатора синтеза Фишера–Тропша не предоставляется возможным. В ряде работ авторы пробуют заменить оксидные носители на углерод — инертный носитель [110, 129–130]. Синтез Фишера–Тропша проводили в реакторе со стационарным слоем катализатора при 220 °С, 1 МПа и  $H_2/CO = 2$  [131]. В присутствии катализаторов с размерами частиц кобальта более 6 нм производительность не зависела от размера частиц. Интересно, что селективность образования метана в присутствии катализаторов с размерами частиц кобальта от 6 до 27 нм была близка (39–42 %) и ниже, чем для частиц меньшего размера (53 %). Авторы также отмечают, что в присутствии катализаторов с размером частиц кобальта менее 8 нм, отношение парафин/олефин в продуктах синтеза увеличивалось. Так, на катализаторе с размером частиц Co около 13 нм это отношение не превышает 2 при селективности  $C_{5+}$  равной 50 %. А в присутствии катализатора с размером частиц 6 нм отношение парафин/олефин = 55, однако селективность образования жидких углеводородов при этом составила всего 24 %.

В работе [132] было исследовано влияние размеров кристаллитов кобальта на селективность образования изопарафинов в синтезе Фишера–Тропша в присутствии катализатора, в состав которого в качестве носителя входил цеолит Beta. Синтез проводили при  $H_2/CO=2$ , 220°С, 1 МПа в присутствии катализаторов, отличающихся содержанием активного металла (7,5, 10, 15 и 20 масс. % Co) нанесенного на цеолит Beta с мольным отношением  $SiO_2/Al_2O_3 = 50$ . Катализаторы готовили пропиткой. В присутствии образцов с размером кристаллитов  $Co_3O_4 = 7$  нм (10% Co) и 28 нм (20% Co)  $CO_2$  не образовывался вообще, а количество изопарафинов составляло 27 и 42 % соответственно. В присутствии образца с размером кристаллитов  $Co_3O_4$ , равным 16 нм (7,5 масс. % Co), изопарафины образовывались также с хорошей селективностью (40 %), при этом селективность образования  $CO_2$  в его присутствии была наибольшей (38 %). В присутствии образца с содержанием Co 15 масс. % и размером кристаллитов  $Co_3O_4 = 9$  нм селективность образования  $CO_2$  составила 7%. На

основании полученных данных авторы предполагают, что поведение катализатора в синтезе Фишера–Тропша зависит от размера образовавшихся кристаллитов  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , т.е. от числа доступных активных металлсодержащих центров.

### 1.3.2 Традиционные носители

Традиционно используемыми в синтезе Фишера–Тропша носителями являются  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [1, 133]. Реже в качестве носителей предлагается использовать  $\text{MgO}$  [134],  $\text{ZnO}$  [135–136] и цеолиты [3, 66, 137–142].

В двадцатых годах прошлого века — в самом начале создания процесса получения углеводородов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  — было показано, что носитель катализатора синтеза Фишера–Тропша является не только подложкой для активного металла, но и оказывает влияние на скорость и селективность реакций гидрирования  $\text{CO}$ . В общем случае носитель выполняет следующие функции:

- а) обеспечивает высокую дисперсность каталитического металла и, в результате, максимальную доступную площадь поверхности, возможной при данном количестве металла;
- б) обеспечивает механическую прочность;
- с) вступает во взаимодействие с наносимым металлом, в том числе образуя новые соединения или фазы;
- д) проявляет самостоятельную активность в превращении образующихся в ходе синтеза интермедиатов и продуктов, что характерно, например, при использовании в качестве носителей цеолитов.

Количество активных центров на поверхности катализатора после восстановления зависит от свойств выбранного носителя. Это связано с различной степенью взаимодействия  $\text{Co}$  и носителя [4]. Типичным примером сильного взаимодействия металл–носитель является взаимодействие активного металла и  $\text{TiO}_2$  [143]. По мнению авторов [4], взаимодействие металл–носитель в этом случае ограничивается лишь поверхностью частиц металла. Помимо этого, сильное взаимодействие металла с носителем может осуществляться при переносе заряда с возникновением частичного положительного заряда на металле [144].

При сильном взаимодействии активного металла с носителями восстановительная способность такой системы снижается. Это приводит к получению катализатора с ограниченным числом активных центров на поверхности. В такие каталитические системы добавляют промоторы, которые способствуют увеличению восстановительной способности активного металла. С другой стороны, очень слабое взаимодействие приводит к высокой восстановительной способности, как в катализаторах  $\text{Co/SiO}_2$ . В этом случае частицы кобальта

проявляют тенденцию к агломерации на поверхности носителя во время термической обработки и активации, что приводит к довольно низкой степени дисперсности кобальта и, следовательно, к низкому количеству активных центров на поверхности катализатора. Исследования оксидов с упорядоченными мезопорами показали, что частицы кобальта, ограниченными размерами каналов мезопор, проявляют наибольшую активность в синтезе Фишера–Тропша [111, 123, 145–151].

Как обсуждалось в Главе 1.1.1, одним из ключевых моментов синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> является высокая экзотермичность протекающих реакций. Поэтому, помимо перечисленных функций, носители синтеза Фишера–Тропша должны способствовать отводу избыточного количества тепла от горячих точек, которые могут образоваться на катализаторе при высоких нагрузках по синтез-газу. Некоторые авторы предлагают отводить тепло введением в носитель теплопроводящего компонента, например, алюминиевых или медных волокон и порошков [66, 152–153], структурированных блоков или пеноматериалов [154] или нанотрубок [142, 155] непосредственно в традиционный носитель.

В работе [156] была предложена модель для изучения теплопроводящих свойств экструдированного катализатора Co/SiC в реакторе со стационарным слоем (230°C и 2 МПа). Авторами было показано, что коэффициент внутренней теплопроводности носителя играет важную роль в экспериментах, проводимых в лабораторных условиях, где обычно линейная скорость потока довольно низка (в пределах от 10<sup>-4</sup> до 10<sup>-3</sup> м/с). Тогда как в промышленных условиях она составляет до 0,5 м/с. В этом случае влияние природы носителя становится менее ощутимым и им можно пренебречь. Однако при проведении синтеза в промышленных реакторах с большим диаметром (более 10 мм) теплопроводящие свойства носителя вновь начинают играть важную роль.

Авторы работы [154] исследовали катализаторы, содержащие 12–20 % Co и 0,5–1 % Re, нанесенные на традиционный  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и на разные монолиты. Монолиты оксида алюминия и кордиерита (400 пор/дюйм<sup>2</sup>) использовали в форме цилиндров, а сталь — в виде скрученных листов. Синтез Фишера–Тропша проводили в проточном реакторе при 210 °C, H<sub>2</sub>/CO=2, катализаторы сравнивали при конверсии 30–50 %, причем для ее достижения при одной температуре варьировали скорость газа. Селективность образования углеводородов C<sub>5+</sub> в присутствии кордиеритового монолита составила 83 % и была близка к полученной в присутствии порошкового катализатора. Авторы делают вывод о том, что нанесенный на монолит каталитический слой не должен превышать 0,05 мм, в противном случае это может приводить к ограничениям массопереноса и, следовательно, снижению селективности



образования углеводородов  $C_{5+}$ . Помимо этого, для обеспечения высокой производительности активный компонент при нанесении должен проникать в слой монолита.

В работе [155] приводятся примеры использования в синтезе Фишера–Тропша монолитных (кордиеритовых, керамических) структур, а также структурированных катализаторов, содержащих в своем составе углеродные нанотрубки, на которые кобальт наносят пропиткой (конверсия CO не менее 42 %, селективность образования  $C_{5+}$  — 80 %). По мнению авторов, высокая теплопроводность материалов на основе нанотрубок и низкие диффузионные ограничения в катализаторах на их основе позволяют использовать их в СФТ в реакторах со стационарным слоем.

Непосредственно в композитный носитель для катализатора синтеза Фишера–Тропша авторы работ [66, 137] предлагают вводить порошки высокотеплопроводных металлов (алюминия, меди и цинка). В работе [66] показано, что введение меди и цинка в состав носителя приводит к изменению состава продуктов по сравнению с образцом сравнения, не содержащим теплопроводящую добавку, по-видимому, из-за участия этих металлов в синтезе. Добавление же металлического алюминия в виде чешуек или сфер, позволяет повысить теплопроводность гранул и, следовательно, увеличить нагрузку по синтез-газу, благодаря чему достигается высокая производительность катализатора (до 470 г $C_{5+}$ /г кт/ч при 6000 ч<sup>-1</sup>). При этом конверсия CO для алюминийсодержащих образцов составила не менее 55 %.

### 1.3.3 Катализаторы на основе скелетного кобальта

Помимо нанесенных катализаторов в синтезе Фишера–Тропша активны скелетные катализаторы [157], так называемые кобальт и железо Ренея. В 1926 году, американский инженер Реней Мюррей предложил метод приготовления активных форм никеля. Этот метод был основан на том, что каталитически активный металл сплавляют с неактивным, после чего полученный сплав измельчают, и неактивный металл выщелачивают из сплава. Методы, лежащие в основе приготовления никеля Ренея, используются и для получения каталитически активных форм других металлов, например, Cu, Co, Fe. Известны способы получения и катализаторов синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> в состав которых входят металлы Ренея и их смеси: [158–160].

Практически сразу после их открытия, в 1934 году, на этапе начального развития синтеза Фишера–Тропша было установлено, что катализаторы на основе скелетного кобальта проявляют активность в этом процессе. Но их удельная активность оказалась существенно ниже, чем активность применявшихся в то время в промышленности железных катализаторов [161]. К тому же они характеризовались рядом недостатков: высоким содержанием активного

компонента, низкой удельной активностью (рассчитанной на единицу веса металла), высоким удельным весом, а также пирофорностью, затрудняющей производство, транспортировку и хранение катализатора. Поскольку во время первых испытаний не было найдено преимуществ данных систем, они были надолго забыты.

В конце 60-х гг. русскими учеными была сделана попытка вернуться к применению скелетных катализаторов в синтезе Фишера–Тропша. Однако по итогам их исследований был сделан вывод, что нанесенный катализатор является более предпочтительным [162]. На этом работы в данной области снова были приостановлены. Следующая попытка использовать системы на основе скелетного кобальта была сделана в начале 90-х годов, когда были усовершенствованы старые и разработаны новые методы приготовления исходных сплавов скелетных катализаторов, условия выщелачивания и пассивации. Однако широкого распространения эти исследования не получили [163].

В последнее время интерес исследователей к скелетным металлам вырос, в том числе и из-за попыток увеличить теплопроводность каталитического слоя [158–160, 164–168] с целью получения высокопроизводительного катализатора. Главным преимуществом скелетного кобальта является высокая теплопроводность за счет структуры металлической фазы.

Как уже отмечалось в Разделе 1.1.1, синтез Фишера–Тропша отличается сильной экзотермичностью и необходимостью эффективного отвода тепла из зоны реакции [6, 160, 169]: перегревы катализаторов в СФТ могут приводить к укрупнению кристаллитов кобальта и снижению активности и селективности, а, следовательно, и производительности всей системы, [170–172]. Одним из способов отвода тепла реакции может быть использование массивного пористого кобальтового материала — скелетного кобальта.

Последние годы все большее внимание уделяется возможности повышения производительности синтеза Фишера–Тропша, в том числе и за счет создания катализаторов, которые могли бы производить синтетическую нефть, не требующую гидропереработки. Как правило, такие катализаторы являются многофункциональными и включают в себя несколько компонентов, каждый из которых выполняет отведенную ему функцию: активный металл; твердые кислоты (смешанные оксиды) или цеолиты для вторичных превращений углеводородов на их кислотных центрах (улучшение массообмена за счет гидрокрекинга тяжелых углеводородов на кислотных центрах), а также теплопроводящий компонент для улучшения отвода тепла. Применение скелетного кобальта для создания высокопроизводительного катализатора СФТ позволит совместить функции активного металла и теплопроводящей добавки.

Помимо традиционных носителей кобальтовых катализаторов СФТ применяются цеолиты, которые позволяют влиять на традиционное ММР продуктов благодаря наличию брэнстедовских кислотных центров, активных во вторичных превращениях углеводородов [137–141, 150, 173–188]. В частности, применение кобальтовых цеолитных катализаторов может позволить получать синтетическую нефть напрямую из СО и Н<sub>2</sub>.

В работе [141] использовали скелетный кобальт (Grace Davison Catalysts) в составе гранулированного композитного цеолитсодержащего катализатора синтеза Фишера–Тропша. Катализаторы были приготовлены методом смешения и содержали скелетный кобальт в количестве 10 и 20 мас. %. Синтез Фишера–Тропша проводили в реакторе со стационарным слоем катализатора при 228 °С и 2 МПа. Такие катализаторы продолжали активно и селективно производить синтетическую нефть при повышении нагрузки по синтез-газу до 4000 ч<sup>-1</sup>. Было показано, что уменьшение времени контакта синтез-газа с катализатором приводит к снижению содержания изопарафинов в составе синтетической нефти за счет снижения вероятности контактов между кобальтом и цеолитом, на кислотных центрах которого может происходить изомеризация углеводородов. Селективность образования углеводородов C<sub>5+</sub> составляла 56–78 %. Предлагаемая методика сочетания скелетного кобальта и цеолита позволяет как контролировать состав получаемого продукта, так и осуществлять эффективный отвод тепла от гранул катализатора.

Авторы работы [189] использовали скелетный кобальт для приготовления капсулированного катализатора Co@HZSM-5 и катализатора смешения Co–HZSM-5. Синтезу Фишера–Тропша проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора (250 °С, 2 МПа и H<sub>2</sub>/CO = 2). Капсулированный Co@HZSM-5 оказался активнее по сравнению с катализатором смешения Co–HZSM-5 в крекинге длинноцепочных углеводородов, селективность образования углеводородов фракции C<sub>5</sub>–C<sub>11</sub> на нем достигала 79 %. По мнению авторов, использование скелетного кобальта в составе капсулированного катализатора является оптимальным методом контроля фракционного состава продуктов, благодаря совместному вкладу центров активных в СФТ и кислотных центров, присутствующих в приготовленных катализаторах.

## 1.4 Цеолиты

Природные цеолиты — большая группа близких по составу и свойствам кристаллических алюмосиликатов. Одним из важных свойств цеолитов является способность к ионному обмену — они способны селективно выделять и вновь впитывать различные вещества, а также обменивать катионы.

Синтетические аналоги природных цеолитов фожазита и морденита, структурно и топологически близкие к природным материалам, производятся в промышленных масштабах и широко используются на практике. Такие цеолиты более пригодны для исследований и значительно лучше соответствуют требованиям промышленности благодаря высокой однородности и чистоте. Эти требования особенно важны там, где необходима высокая воспроизводимость результатов, например, в промышленных процессах разделения, где даже незначительные количества примесей могут вызвать нежелательные эффекты [190–191].

Основой структуры цеолитов является тетраэдр  $TO_4$  — первичная структурная единица, где Т — атомы кремния или алюминия. Угол связи  $O-T-O$  в ней отличается от тетраэдрического на 2–3 °С. Поскольку координационное число трехзарядного алюминия при этом равно четырем, электронейтральность обеспечивают катионы, расположенные вблизи тетраэдра [190, 192].

Вторичная структура цеолитов определяется элементами в виде усеченного кубом октаэдра. Соединение кубооктаэдров через четырехчленные призмы дает цеолиты типа LTA (A), через шестичленные — типа FAU (X и Y) (табл. 4). Катион располагается в центре призмы. Соединение кубооктаэдров образует систему правильных больших  $\alpha$ -полостей цеолитов типа. Эти полости соединяются восьмичленными кольцами в цеолитах LTA и двенадцатичленными в цеолитах FAU. Для цеолитов типа MFI (ZSM-5) основным элементом является фрагмент из пяти- и шестичленного колец. Такие фрагменты соединяются в цепочки, которые, в свою очередь, формируют слои [192]. Каркас цеолита типа MOR построен из цепочек пятичленных колец, сочлененных по бокам через атомы кислорода. Трехмерная система каркаса морденита образует одномерную систему 12-членных каналов, связанных между собой в одном направлении восьмичленными каналами шириной. Цеолит типа BEA (Beta) обладает трехмерной системой широких прямолинейных каналов, образованных двумя политапами тетрагональной и моноклинной симметрии, отличающиеся размером прямых каналов и связанных 12-членными кольцами.

Таким образом, в цеолитах формируется система каналов: прямые каналы сечение которых представляет собой круглые кольца и зигзагообразные каналы — эллиптические. Эти кольца и представляют собой окна, которые открывают доступ к объему, в котором могут адсорбироваться молекулы. Различные цеолиты характеризуются разными размерами микропор (табл. 4).

Таблица 4. Типы цеолитов и некоторые области их применения

Тип цеолита	d окон, Å	d полостей, Å	Область применения
<p><b>MFI</b></p> 	5	6	В реакциях синтеза и превращения углеводородов ( <b>ZSM-5</b> ): благодаря малым размерам цеолитных каналов коксообразование идет медленно.
<p><b>BEA</b></p> 	6 и 7	7	В качестве катализатора в процессах нефтепереработки, основной и тонкой органической химии и адсорбента ( <b>Beta</b> ).
<p><b>FAU</b></p> 	7	11	У применяют преимущественно в области катализа. Применение цеолитов <b>CaX</b> и <b>NaX</b> основано на избирательности процессов адсорбции.
<p><b>LTA</b></p> 	4	11	<b>KA</b> для осушки нестойких веществ, склонных к реакциям полимеризации. <b>NaA</b> очистки от молекул диаметром менее 0,4 нм. <b>CaA</b> в процессах сероочистки и декарбонизации газов: адсорбирует углеводороды и спирты только нормального строения (независимо от длины цепи), метил- и этилмеркаптаны.
<p><b>MOR</b></p> 	2, 3 и 6	7	<b>MOR</b> отличаются высокой термостабильностью, способен быстро адсорбировать азот и кислород, медленно — метан и этан, катализаторы крекинга/гидрокрекинга и изомеризации/гидроизомеризации.

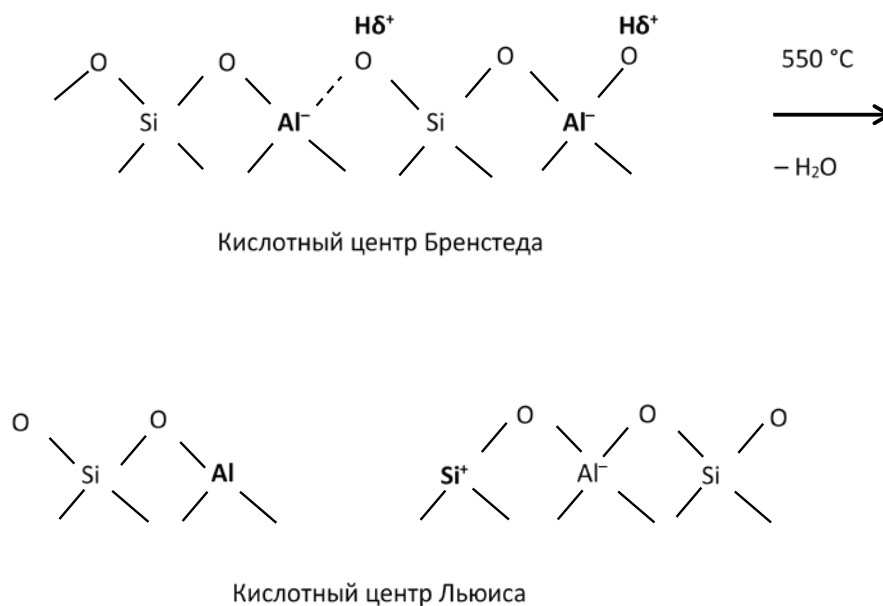
Размеры микропор могут отличаться в рамках одного и того же структурного типа, поскольку зависят от соотношения Si/Al, типа катионов, могут искажаться в результате адсорбции различных молекул, особенно полярных [190]. Увеличение температуры может привести к смещению атомов от положения равновесия на 0,01–0,02 нм.

В результате синтеза цеолиты, как правило, получают в натриевой форме. После чего, если необходимо, проводят их декатионирование. Термическая стабильность водородных форм цеолитов, полученных при обмене катионов на протон или при разложении катиона аммония

ниже, чем у исходных цеолитов. Постепенным удалением атомов алюминия из кристаллической решетки цеолитов (деалюминированием) можно увеличить их термическую стабильность. Для этого чаще всего используют сильноокислые растворы, хелатообразующие агенты или обработку паром. Оптимальная степень удаления алюминия из структуры цеолита составляет, как правило, 25–50%. Цеолиты с низким содержанием алюминия обладают более высокой стабильностью к воздействию водяного пара.

Медленное нагревание цеолитов в вакууме или токе инертного газа при 100–250°C приводит к постепенной десорбции молекул воды и, в результате этого, к потере массы. Дальнейшее повышение температуры приводит к перемещению катионов из адсорбционной полости внутрь малых полостей, то есть внутрь содалитовой ячейки. Нагрев цеолитов до 700–1000 °C вызывает разрыв химических связей, уплотнение структуры и разрушение кристаллической решетки с потерей характерной для цеолитов ажурности и деградацией системы каналов.

Присутствующие на поверхности цеолита ОН–группы, отвечающие за определенный тип кислотности, во многом определяют каталитические свойства. В цеолитах можно обнаружить и бренстедовские, и льюисовские кислотные центры (рис. 5). Первые представляют собой гидроксильную группу ( $\text{OH}^{\delta+}$ ), образовавшуюся вблизи атома Al, связанного с двумя кремнекислородными тетраэдрами. Дегидратация цеолитов при температуре свыше 450–550 °C приводит к удалению гидроксильных групп и появлению льюисовских кислотных центров. В их качестве могут выступать катионы или трехкоординированные атомы алюминия, находящиеся в местах с дефицитом кислорода или в местах расположения катионов. Если температура прокаливания не превышает 450 °C, то в присутствии молекул воды кислотные центры Льюиса могут превращаться в центры Бренстеда [191].



**Рисунок 5. Кислотные центры цеолита**

По мнению авторов [193] дегидроксилирование высококремнеземных цеолитов происходит при взаимодействии двух мостиковых гидроксильных групп с образованием тригональных атомов кремния и алюминия. Кроме реакции дегидроксилирования возможно удаление воды за счет реакции кислого протона мостиковой гидроксильной группы с более основной силанольной группой. При этом образуется один тип кислотных льюисовских центров: тригональные ионы  $\text{Si}^{4+}$ . В работе [194] на основе квантово-химических расчетов сделан вывод о том, что такой гетеролитический механизм дегидроксилирования энергетически выгоднее, чем взаимодействие 2-х кислых мостиковых OH-групп с образованием молекулы воды.

Стоит отметить, что физико-химические свойства цеолита, в том числе сила и соотношение концентраций льюисовских и бренстедовских кислотных центров, сильно зависят от условий синтеза, декатионирования, термообработки и химического состава каркаса.

В работах [195–196] авторы изучали механизмы органических реакций с помощью меченых атомов. В ряде работ с помощью физико-химических методов, теоретических расчетов и математического моделирования было показано, что теплота адсорбции линейно возрастает с ростом числа атомов углерода [197–202] (табл. 5). Главной причиной различных величин теплоты адсорбции, по мнению авторов, является взаимодействие всей молекулы со стенками цеолита через дисперсионные силы. Эти доводы согласуются с более ранними работами [197, 203–205], авторы которых связывают силу сорбции с размером углеводорода и с размером ячеек молекулярных сит. Авторы [203, 206–207], также полагают, что линейное соотношение между

теплотой адсорбции и количеством углеродных атомов объясняется аддитивным характером дисперсионных сил, вызванных адсорбцией парафинов. Полученные результаты позволили Eder и сотр. [202] предположить, что именно структура молекулярных сит играет решающую роль в силе взаимодействий всей молекулы с его стенками. Кроме того, авторы [208] отмечают большой разброс экспериментальных данных в зависимости от модуля цеолита: различие достигает более 32 кДж/моль. В своей работе они исследовали влияние модуля цеолита ZSM-5 на адсорбцию n-парафинов. Ими было показано, что для Si/Al = 15 теплота адсорбции при удлинении цепочки на группу –CH<sub>2</sub>– составила 12,1 кДж/моль, тогда как для Si/Al = 400 она составила 10,1 кДж/моль. Таким образом, они подтвердили предположение о том, что

**Таблица 5. Значения теплоты адсорбции на некоторых типах цеолитов [202]**

Тип цеолита	Теплота адсорбции, -ΔH кДж/моль					
	Пропан	н-Бутан	Изобутан	н-Пентан	Изопентан	н-Гексан
HMF1 (Si/Al = 35)	46	58	52	70	64	82
HMOR (Si/Al = 10)	41	50	52	59	61	69
HFAU (Si/Al = 2,7)	31	39	40	46	46	53

адсорбция n-парафинов зависит от модуля цеолита: энтальпия адсорбции уменьшается с ростом модуля, то есть с уменьшением содержания Al в цеолите.

Как известно, скорость крекинга n-парафинов в общем случае возрастает с увеличением длины цепи. В работе [209] была проведена оценка скорости крекинга n-парафинов на цеолитах, при этом было установлено, что при увеличении цепи на 1 атом углерода, происходит рост относительной константы скорости реакции приблизительно в 1,3 раза. Таким образом, для обеспечения первичного крекинга углеводородного сырья компоненты цеолитной матрицы должны обладать высокой кислотностью [209–210]. Так, результаты, полученные в работе [211], показывают, что катализатор с повышенной кислотностью матрицы обеспечивает более чем двукратное повышение выхода легких олефинов за счет роста конверсии исходного n-парафина по сравнению с катализатором с неактивной матрицей.

По данным [209] в условиях глубокого каталитического крекинга углеводородов образец, содержащий цеолит ZSM-5 (Si/Al = 15) в H-форме, характеризовался наибольшим значением селективности образования олефинов как линейных, так и разветвленных. Это, по мнению автора, обусловлено молекулярно-ситовым эффектом цеолита ZSM-5. Образец на основе цеолита USY (Si/Al = 4,4) в катион-декатенированной форме (Na<sub>2</sub>O — 0,85 мас. %, PЗЭ<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,23 мас. %), характеризовался низкими значениями селективности образования



олефинов благодаря более высокой скорости реакций перераспределения водорода. Анализ состава продуктов крекинга, полученных в присутствии смеси этих двух цеолитов показал, что выход этилена растет с увеличением содержания цеолита ZSM-5 в катализаторе. По мнению автора, эти данные свидетельствуют о подавлении реакции перераспределения водорода цеолитом ZSM-5. При этом би- и полициклические ароматические углеводороды в жидких продуктах крекинга отсутствовали. Выходы метана и этана практически не зависели от состава цеолитного компонента, а образование легких олефинов определялось, прежде всего, цеолитным компонентом катализатора.

Например, на основании экспериментальных данных авторы [212] делают вывод о том, что льюисовские кислотные центры, в состав которых входят трехкоординированные атомы алюминия, являются более сильными, чем льюисовские кислотные центры, включающие пентакоординированные атомы алюминия. С другой стороны, в работе [213] показано, что при изомеризации *n*-парафинов на цеолитных катализаторах в традиционных газофазных условиях ключевую роль играют кислотные центры Бренстеда. Авторы работы [214] наблюдали увеличение селективности образования изопентана при изомеризации *n*-пентана в сверхкритических условиях (260 °C, 130 атм) в ряду цеолитов HZSM-5 (Si/Al = 25) < HBeta (Si/Al = 38) < HMOR (Si/Al = 11) ≈ HY (Si/Al = 2,5). При этом наиболее активным в этом процессе был катализатор, содержащий H-форму морденита (Si/Al = 11), а наименее активным — цеолит Y. На основании полученных данных авторы составили следующий ряд уменьшения силы кислотных центров Бренстеда в H-формах исследованных цеолитов, используя в качестве критерия сдвиг частоты колебания мостиковых Si(OH)Al-групп после адсорбции *n*-пентана: HZSM-5 > HBeta > HMOR(Si/Al = 11) > HMOR(Si/Al = 5) >> HY, который хорошо согласуется с результатами более ранних работ [215–216].

Наравне с регулированием адсорбционных и кислотных свойств цеолита в составе катализатора важным аспектом является формирование его пористой структуры. Сопоставив результаты каталитических и физико-химических исследований, авторы [214] сделали вывод, что изомеризация *n*-пентана протекает с участием кислотных центров, расположенных в каналах цеолитов, и различие в активности образцов HMOR с модулем 5 и 11 связано с неодинаковой доступностью этих центров для взаимодействия. В то же время с увеличением модуля морденита активность цеолита снижалась, что связано в первую очередь с уменьшением числа активных бренстедовских центров. Авторы [217–218] предположили, что уменьшение содержания алюминия в каркасе цеолита сопровождается образованием более сильных кислотных центров, связанных с гидроксильными группами. Кислотность этих гидроксильных групп тем выше, чем меньше плотность тетраэдров AlO<sub>4</sub> в каркасе цеолита. Соседние тетраэдры

AlO<sub>4</sub> ослабляют кислотность связанных с ними OH-групп, поэтому наиболее сильные брэнстедовские центры должны находится вблизи изолированных атомов алюминия. В таких цеолитах OH-связи имеют более ионный характер, поскольку в каркасе повышается доля электроотрицательного кремния, что вызывает перемещение электронной плотности от протона к атомам кислорода [193].

Для подтверждения этого предположения авторы [214] приводят результаты изомеризации н-пентана на H-форме морденитов с модулями Si/Al = 6,4, 20 и 36. Наибольшей активностью обладал HMOR с модулем 6,4, конверсия н-пентана на деалюминированных образцах была ниже и снижалась с увеличением степени деалюминирования. При увеличении силикатного модуля цеолита увеличивалось время стабильной работы катализатора. Такая зависимость объясняется авторами [193] тем, что на цеолитах, характеризующихся меньшей кислотностью, интенсивней протекают реакции изомеризации и снижается скорость поликонденсации, приводящей к образованию углеродистых отложений.

Для цеолита ZSM-5 также отмечено снижение общего количества кислотных центров при увеличении его модуля, причем увеличение с 60 до 100 не существенно влияет на кислотные свойства цеолита, а дальнейшее повышение модуля приводит к заметному снижению кислотности образца [193].

Интересно, что наиболее селективный в реакции изомеризации пентана цеолит H-морденит обладает более слабыми кислотными центрами по сравнению с цеолитами Beta (Si/Al = 38) и ZSM-5 (Si/Al = 25) [214]. На основании этого наблюдения авторы делают вывод о том, что каталитическая активность цеолита зависит прежде всего от доступности кислотных центров, а уже затем от их природы и силы.

Цеолит Beta объединяет в себе в некотором отношении основные преимущества цеолитов Y и ZSM-5. Размер пор цеолита Beta близок к размеру β-полостей цеолита Y (табл. 2.). Мостиковые OH-группы цеолитов HBeta и HZSM-5 близки по силе, а концентрация кислотных центров пропорциональна содержанию алюминия [219–221]. Благодаря высокой кислотности и структуре пор цеолит Beta может быть использован для каталитического превращения больших молекул [222]. Авторы работы [219] показали, что, изменяя условия прокаливания исходной формы цеолита — температуру и/или газовую среду, — можно регулировать качественный и количественный состав кислотных центров в цеолите Beta. Так, по их данным, прокаливание в условиях вакуума обеспечивает наибольшую кислотность цеолита. Прокаливание в токе воздуха приводит к наименьшей кислотности.

Выбор цеолитного катализатора, обеспечивающего высокую активность, селективность и время жизни катализатора для той или иной реакции, определяется не только архитектурой и

составом цеолитного каркаса, но и природой, силой, концентрацией и локализацией кислотных центров. Необходимо отметить, что многочисленные исследования кислотных свойств цеолитов позволяют проводить только качественное сопоставление кислотных свойств для каждой отдельной серии, поскольку каждое конкретное измерение определяется выбором условий предварительной обработки образцов и анализа.

Использование цеолитов в качестве компонентов носителя/катализатора в синтезе жидких углеводородов из CO и H<sub>2</sub>, где вода является главным побочным продуктом, обуславливает необходимость учитывать их взаимодействие с водой.

Цеолиты являются уникальными адсорбентами паров воды. Они успешно поглощают пары воды при температуре 100 °C и выше, что выгодно отличает их от силикагелей. Адсорбционная способность цеолитов при обычных температурах и при давлении порядка 200 Па близка к адсорбционной способности при максимальном насыщении [223]. Наряду с этим, цеолиты характеризуются высокими скоростями поглощения влаги, что позволяет использовать в динамических процессах короткие слои адсорбента. Области использования цеолитов для осушки воздуха необычайно широки. К ним относится осушка в газовой и нефтеперерабатывающей промышленности, где применение цеолитов наиболее масштабно.

#### **1.4.1 Гидрофобность и гидрофильность цеолитов**

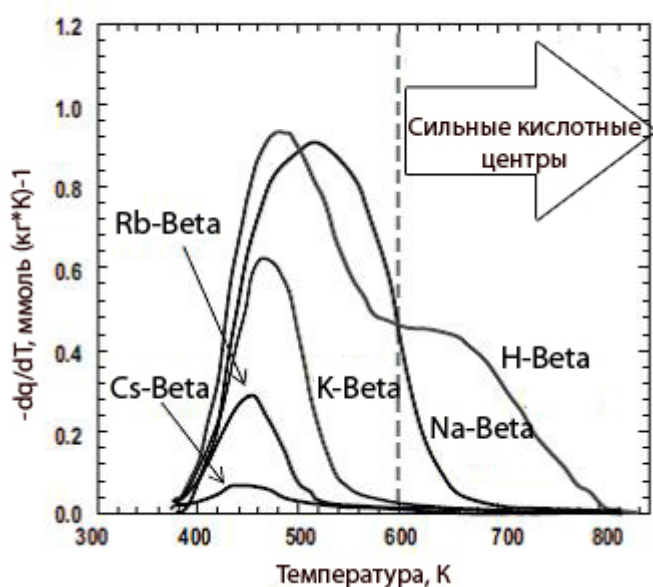
По способности адсорбировать воду из ее смесей с углеводородами цеолиты можно разделить на гидрофильные и гидрофобные. Необходимо обратить внимание на то, что такой подход сильно контрастирует с общепринятым пониманием гидрофильности/гидрофобности как функции угла смачивания поверхности материала водой.

В работе [224] отмечается, что граница гидрофобности/гидрофильности некоторых цеолитов проходит в области значений модуля Si/Al  $\approx 10$ . Это подтверждается в ряде других работ, авторы которых также обнаружили связь между степенью гидрофобности и модулем цеолита, поскольку количество щелочных или щелочноземельных металлов, которые могут быть замещены на H<sup>+</sup>, пропорционально количеству ионов Al<sup>3+</sup> в решетке цеолита [225–226]. Цеолиты, с высоким содержанием этих ионов, — гидрофильны, имеют сродство к полярным молекулам, размеры которых достаточно малы, чтобы войти в их поры. Высококремнеземные цеолиты по своей природе гидрофобны, они предпочитают адсорбировать углеводороды из их смесей с водой.

Итак, к гидрофильным или олеофобным цеолитам принято относить цеолиты с низким соотношением Si/Al, например, цеолиты LTA, FAU, и др., катионированные щелочными или щелочноземельными металлами. Если для гидрофобных/олеофильных цеолитов в H-форме

важную роль играет концентрация ионов Al, от которой напрямую зависит количество кислотных центров Бренстеда, то для цеолитов в катионной форме, содержащих большое количество ионов Al, существуют ионы, не связанные с кислотными протонами — такие деформированные места называют «extraframework», т.е. места, находящиеся вне решетки цеолита. Таким образом, количество активных протонов может быть существенно ниже, чем количество ионов Al. Поэтому с целью увеличения стабильности и, в некоторых случаях, конфигурационной селективности гидрофильные цеолиты подвергают dealюминированию без потери каталитически активных кислотных центров [227]. Так, подвергнутый dealюминированию с целью повышения стабильности цеолит Y в литературе принято называть ультрастабильным (USY).

Большая часть работ, направленная на исследования катионных форм цеолитов, связана с так называемым «отравлением» сильных кислотных центров цеолитов в H-форме, на которых при высоких температурах может образовываться кокс (рис. 6). Несмотря на то, что щелочные



**Рисунок 6. Изменение профилей NH<sub>3</sub>-ТПД до и после катионирования цеолита Beta [230]** и щелочноземельные цеолиты проявляют каталитическую активность как «основные» цеолиты, в катализе они себя ведут в первую очередь как средние кислоты Льюиса [228]. Так, авторы работы [229] обнаружили, что при катионировании ионами Li, Na и K цеолит HBeta с Si/Al = 19 проявляет кислотность Льюиса, но не активен в дегидрировании спиртов. Авторы другой работы в присутствии катионированного щелочными металлами цеолита HBeta с модулем 13,5 получили изобутилен из ацетона (500 °C) с селективностью 55% [230].

Известно, что мезопористые ( $20 \text{ \AA} < d_{\text{пор}} < 200 \text{ \AA}$ ) аморфные алюмосиликаты перестают адсорбировать воду, спирты и некоторые другие соединения при полном дегидроксилировании, т.е. при исчезновении так называемых специфичных центров адсорбции [231–232]. В отличие

от силикатов, высококремнеземные гидрофобные цеолиты, которые лишены большей части специфичных адсорбционных центров, все же обладают адсорбционной емкостью по отношению к полярным молекулам, включая спирты и  $\text{NH}_3$ . Тем не менее, маленькая молекула воды, способная образовывать водородные связи, не конденсируется в больших полостях высококремнеземных цеолитов, например, цеолита HY ( $\text{Si}/\text{Al}=30-60$ ). В некоторых ранних работах предполагалось, что высокая по сравнению с водой поляризуемость углеводородов определяет силу межмолекулярного взаимодействия между адсорбатом и неспецифичной адсорбционной поверхностью [233–235]. Наряду с этим, в работах [236–237] делалось предположение о существовании в цеолитах так называемого полярного ситового эффекта (Polarity Sieving Effect).

Авторы работ [238–239] предположили, что существуют и иные факторы, определяющие гидрофобность цеолитов, помимо стерических. В своих работах они сравнили коммерческие цеолиты Y ( $\text{Si}/\text{Al} = 40$ ) и ZSM-5 ( $\text{Si}/\text{Al}=4330$  и  $\text{Si}/\text{Al}\rightarrow\infty$ ). Результаты их работ показали, что полностью симметричные каналы в исследованном бездефектном цеолите Y (CBV-901) заполнены областями с отрицательным гомогенным зарядом. Такие места никак не влияют на электронейтральные неполярные адсорбаты, но полностью отталкивают заряженные «концы» таких полярных молекул как вода. Так, гидрофобность «безалюминиевого» бездефектного цеолита ZSM-5 (silicalite-1) была ниже, чем у цеолита Y. Авторы объясняют это тем, что чередующаяся геометрия пор даже бездефектного цеолита ZSM-5, приводит к чередованию электростатических областей, включающих в себя как сильно отрицательные, так и слабо положительные заряды. Таким образом, посредством областей с положительными зарядами, молекулы воды могут входить в поры цеолита ZSM-5. В таблице 6 суммированы некоторые данные об адсорбционной емкости цеолитов по воде, описанных в работах [226, 238–239]. Меньшую гидрофобность цеолита HY (CBV-780) авторы объясняют наличием в нем дефектов [240]. Интересно, что гидрофобность цеолита HY, по-видимому, может изменяться без изменения модуля.

**Таблица 6. Данные адсорбционной емкости по воде цеолитов типа Y и ZSM-5 [226,239–240]**

Исследованный цеолит	Модуль ( $\text{Si}/\text{Al}$ )	Адсорбционная емкость по воде, $\text{MgH}_2\text{O}/\Gamma_{\text{цеолита}}$	Условия
HY (CBV-780, Zeolyst)	40	50	$p/p_0=0,6$ ; $25\text{ }^\circ\text{C}$ .
HY (CBV-901, Zeolyst)	40	2,4	$p/p_0=0,6$ ; $21\text{ }^\circ\text{C}$
Без алюминиевый ZSM-5 (silicalite-1)	$\infty$	47	$p/p_0=0,6$ ; комн.ус л.

Деалюминированный ZSM-5	4330	22	$p/p_0=0,6;$ 25 °C
-------------------------	------	----	-----------------------

Тем не менее, до сих пор не существует общепринятого количественного метода определения гидрофобности. Качественно гидрофобность определяют, как отсутствие «сильной сорбции» с полярными соединениями, в частности, с водой.

В 70-х годах прошлого века Riekert предложил метод, основанный на измерениях наклона изотермы сорбции воды в диапазоне низкого соотношения  $p/p_0$ , где  $p$  — равновесное давление, а  $p_0$  — давление насыщенного пара воды [241]. Перед ним стояла задача описать силу взаимодействия между твердой поверхностью адсорбента — цеолитов HY, HMOR и др. — и молекулами воды. Так, если взаимодействие сильное, то гидрофобность адсорбента низкая. Anderson и Klinowski [242] по термогравиметрическим данным рассчитали гидрофобность  $h$ , определив ее как соотношение количества воды потерянной цеолитом (HY, HMOR, HZSM-5) в интервале 150–400 °C к количеству воды потерянной при температурах выше 400 °C.

Авторы [226] полагают, что реальные сорбенты можно рассматривать как в разной степени приближенные к идеальным, так как любые гидрофобные поверхности могут содержать гидрофильные участки, образованные дефектами, случайными примесями или целенаправленно добавленными компонентами. В предложенном ими методе объем пор был рассчитан из сорбционной емкости по гексану и сравнивался с объемом пор, доступным для сорбции воды. Авторы рассчитали степень гидрофобности, определив объем пор, незанятый водой при давлении воды 0,96 мм.рт.ст.:  $p/p_0 = 0,04$  — давлении, при котором гексан полностью сорбируется цеолитом. Полная емкость по воде соответствовала 183 мг на 1 грамм цеолита ZSM-5, по гексану — 110 мг на 1 грамм цеолита. Расчеты показали, что для цеолита ZSM-5 степень гидрофобности возрастала с 84 до 99% с увлечением модуля Si/Al с 37,5 до 4330.

Все перечисленные методы основаны на взаимодействии с цеолитом воды и углеводорода по отдельности, они не учитывают конкурентную адсорбцию воды и углеводородов в условиях реакции.

Одним из первых, кто предложил метод расчета конкурентной адсорбции углеводородов и воды на цеолитах был Weitkamp. В 1991 году им был введен так называемый индекс гидрофобности — конкурентной адсорбции углеводородов и воды на цеолите ( $HI$  — hydrophobicity index) [243]:

$$HI = \frac{X_{ув}}{X_{воды}}, \quad (11)$$

где  $X_{ув}$  — адсорбционная емкость цеолита по углеводороду (г/г),  
 $X_{воды}$  — адсорбционная емкость цеолита по воде (г/г).

В предлагаемом методе для определения гидрофобности в качестве углеводорода чаще всего используют толуол [244–245] или гексан [240]. Такой метод исследования гидрофобности цеолитов является наиболее приемлемым для оценки гидрофобности твердых адсорбентов, т.к. часто в промышленности мы имеем дело с водно-углеводородными смесями. Однако он не учитывает физико-химические характеристики цеолита, такие как удельная поверхность, пористость, кислотность цеолита и пр. Поэтому при расчете индекса гидрофобности предложенным методом необходимо учитывать, как минимум, стерические ограничения.

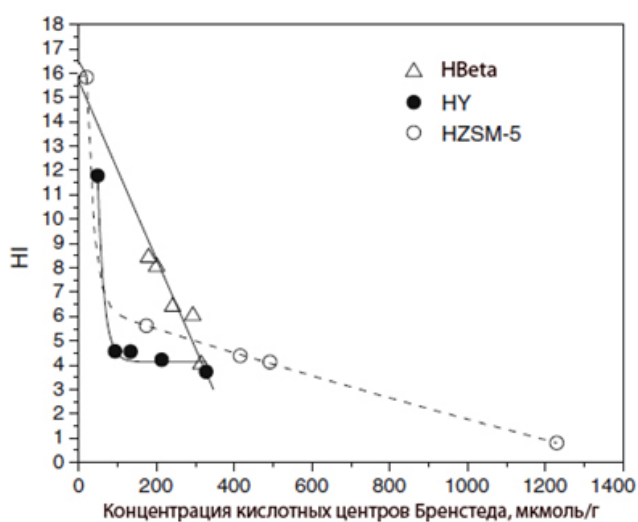
Так, по мнению авторов [245], большую роль в оценке индекса гидрофобности *HI* играет пористая структура исследуемого цеолита. Исследование конкурентной адсорбции воды и толуола показало, что со снижением модуля Si/Al с 40 до 16 мезопористого цеолита H $\gamma$  уменьшение его адсорбционной способности по воде и увеличение ее по толуолу пренебрежимо мало. В то же время причиной более низкой способности цеолита H $\gamma$  с модулем Si/Al = 100 адсорбировать воду, по мнению авторов, является не только высокий модуль цеолита, но и тот факт, что объем мезопор в нем не превышает 0,011 см<sup>3</sup>/г. Адсорбционная способность толуола, по мнению авторов, не связана с пористой структурой, а скорее связана с суммарным объемом пор исследованных цеолитов H $\gamma$ , который для них отличался незначительно. Еще одно объяснение подобного наблюдения предложено авторами работы [240]: вода, адсорбируясь на внешних гидроксильных центрах цеолита H $\gamma$ , образует агломераты в виде больших кластеров, блокирующих микропоры в цеолите, в которые могли бы попасть безводные молекулы-адсорбаты (например, углеводороды) и, тем самым, мешает последним достичь внутренних гидроксильных центров.

Изучение адсорбции молекул, не способных войти в поры цеолита, привело многих исследователей к выводу, что каталитически активные силанольные центры (а для некоторых цеолитов и кислотные центры Льюиса) присутствуют и на внешней поверхности цеолитов [246–248]. Например, авторы работы [249] установили, что в цеолите HMOR, по крайней мере, часть сильных кислотных центров Льюиса расположена на внешней поверхности цеолита.

Авторы работы [245] показали, что увеличение модуля цеолита HZSM-5 с 13,5 до 504 привело к снижению его способности адсорбировать воду и повышению — толуол. Деалюминированный цеолит HBeta характеризовался низкой способностью адсорбировать воду, а его способность к адсорбции толуола не зависела от содержания Al в цеолите.

Авторы работы [250], измерившие адсорбционную емкость по воде и некоторым углеводородам на цеолитах HZSM-5 при разных парциальных давлениях, отметили, что эффективный коэффициент диффузии воды снижается с увеличением модуля цеолита.

Рядом авторов было показано, что для цеолитов HBeta существует корреляция между  $HI$  и кислотностью Бренстеда ( $Si/Al=12,5$ ) (рис. 7) [244–245]. Так, исследуя расположение молекул воды и толуола в условиях неконкурентной адсорбции при 35 °С, они определили, что 13 молекул воды адсорбируется на одном кислотном центре Бренстеда, в то время как на остальные центры приходится лишь 7 молекул воды. Таким образом, несмотря на то, что адсорбционная емкость по толуолу составляет лишь 6,5 молекул (из них 0,5 на кислотный центр Бренстеда), индекс гидрофобности для цеолита HBeta остается наибольшим по сравнению с цеолитами HY и HZSM-5, благодаря тому, что большая часть молекул воды расположена на бренстедовских кислотных центрах (рис. 7).



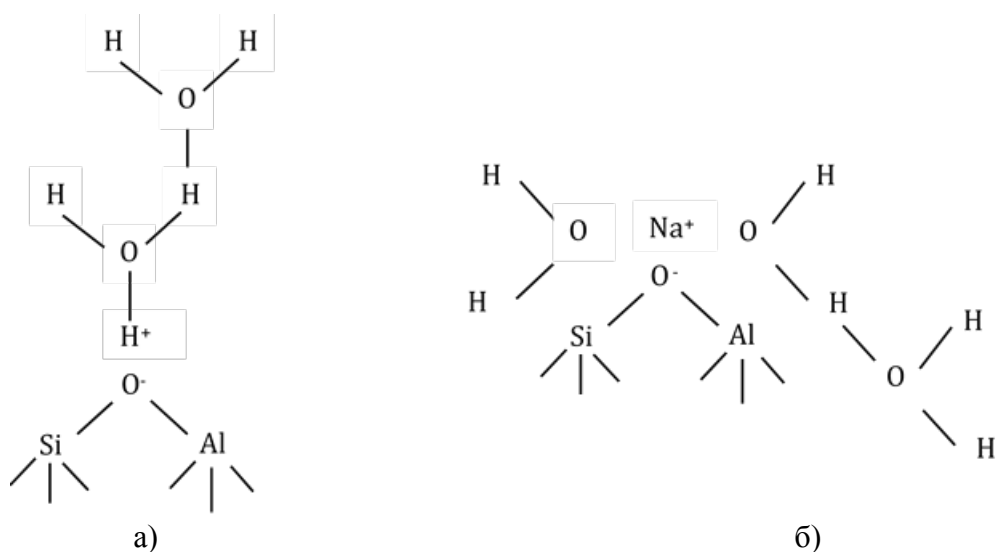
**Рисунок 7. Зависимость  $HI$  от кислотности Бренстеда [245]**

По мнению авторов [245], пористая система цеолитов HY и HZSM-5 играет значительную роль, поскольку молекулы воды адсорбируются в доступных для них порах. Как было отмечено выше, адсорбция воды на цеолитах Y происходит в основном в мезопорах, поэтому индекс гидрофобности этого цеолита мало изменяется даже при варьировании кислотности Бренстеда в широком интервале (рис. 7). Авторы также отмечают, что при одинаковых кислотностях Бренстеда и модулях, и несмотря на низкую способность цеолита HZSM-5 адсорбировать толуол в виду стерических ограничений,  $HI$  для него выше, чем для цеолита HY.

В работе [251] исследовалась связь между адсорбцией воды цеолитами ZSM-5 в H- и катионированных щелочными металлами формах и количеством алюминия в решетке цеолитов. Взаимодействие гидрофобного цеолита HZSM-5 с водой оказалось слабым, а присутствие катионов щелочных металлов увеличивало это взаимодействие. По мнению авторов, адсорбция воды протекает в первую очередь на мостиковых гидроксильных группах (на ИК-спектре

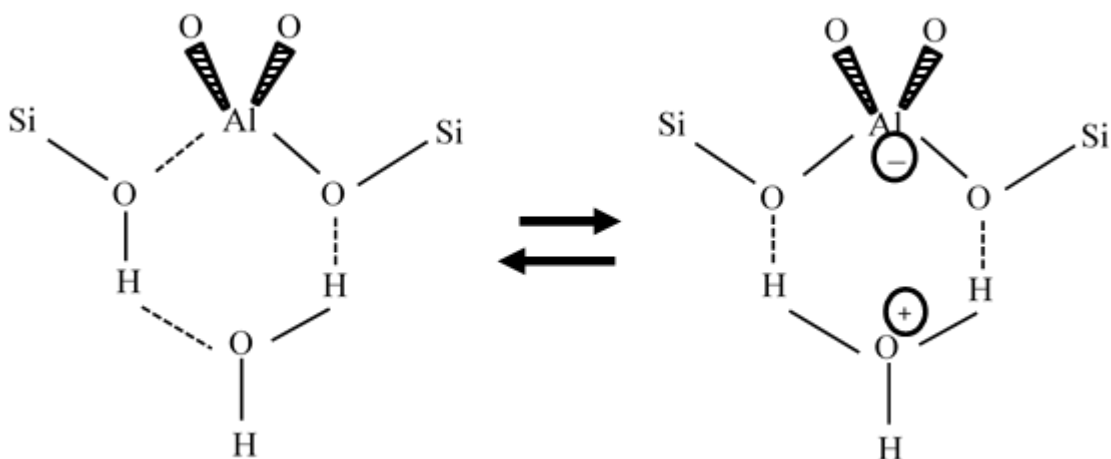


присутствует пик в районе частоты  $3600\text{ см}^{-1}$ , что соответствует сильным кислотным центрам Бренстеда), количество которых зависит от содержания алюминия в решетке. Следовательно, степень заполнения водой этих центров при низких давлениях является функцией концентрации алюминия в решетке цеолита. Исследования, проведенные при давлениях  $10^{-5}$ –1 мбар, показали, что на поверхности декатионированного цеолита ZSM-5 вода адсорбируется в виде кластеров на сильных кислотных центрах Бренстеда, т.е. взаимодействие между молекулами воды сильнее, чем между второй молекулой воды и центром адсорбции (рис. 8). А в катионированных цеолитах взаимодействие второй, третьей или четвертой молекулы воды со щелочным металлом сильнее, чем взаимодействие молекул воды друг с другом. Таким образом, цеолит HZSM-5 выступает в качестве вещества, формирующего структуру адсорбата, а катионированный цеолит — в качестве вещества-разрушителя его структуры. Интересным наблюдением также является и тот факт, что при адсорбции трех молекул воды на один кислотный центр Бренстеда цеолита в H-форме, наблюдается образование иона гидроксония (рис. 9).



**Рисунок 8. Схематические структуры адсорбатов воды на а) HZSM-5 б) Na-ZSM-5**

Позже авторы работы [252] посчитали, что количество энергии, необходимой для его формирования составляет  $\sim 20$  кДж/моль. Адсорбция каждой последующей молекулы воды (не менее трех), по их мнению, помогает стабилизировать структуру ионной пары, т.к. энергия гидратации выше для иона гидроксония, чем для молекулы воды.



**Рисунок 9. Схематическое изображение образования иона гидроксония на цеолите**

Авторы другой работы [253], исследовавшие цеолит HY, полученный ионным обменом из NaY, сделали вывод, что при адсорбции более чем одной молекулы воды на один атом алюминия в решетке цеолита происходит потеря кислотности Бренстеда, вероятно, с образованием вне решеточных атомов алюминия. При этом вода взаимодействует с бренстедовскими кислотными центрами цеолита при температурах ниже 100 °С с образованием новых гидроксильных групп, соответствующих пикам с частотами 3710 см<sup>-1</sup>, 3675 см<sup>-1</sup>, 3615 см<sup>-1</sup> ИК-спектра. Авторы предполагают, что атом Al лишь частично может выйти из каркаса цеолита для образования связи с водой, при этом, по крайней мере, одной связью удерживаться в каркасе. При удалении воды он возвращается на свое место. При этом происходит восстановление всех кислотных центров Бренстеда.

В работе [173] установлена связь между гидрофильностью цеолита и конверсией н-гексадекана в присутствии физической смеси катализатора СФТ Co/SiO<sub>2</sub> и цеолита HZSM-5 в условиях синтеза Фишера–Тропша (250°С, 2,0 МПа, H<sub>2</sub>/CO = 2). При добавлении воды в соотношении 1:9,4 в реакционную зону конверсия н-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> снизилась в 2 раза без потери стабильности. Авторы связывают такое поведение катализатора с конкурентной адсорбцией молекул н-парафина и воды. По их мнению, выход разветвленных углеводородов C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> будет выше в присутствии более гидрофобного цеолита, на котором легче адсорбируются углеводороды. Стоит отметить, что критерием гидрофобности в этой работе служит модуль цеолита, что, как описано выше, является правильным только в рамках того структурного типа, который использовали в работе.

## 1.4.2 Применение цеолитов

Цеолиты и их производные выпускаются промышленностью в нарастающих год от года объемах. Разработка научных основ приготовления и использования цеолитов стала самостоятельным направлением фундаментальных исследований [254].

К наиболее распространенным в практике цеолитам относятся цеолиты NaA и KA, которые применяются для осушки жидкостей и газов. Последний также используют для осушки биоэтанола [255]. Интересно, что чем более гидрофобен адсорбат, тем глубже происходит очистка. При температуре 20 °С и влажности сжатого воздуха 10% равновесная адсорбция воды на цеолитах достигает величины порядка 10 ммоль/Гцеолита для NaA и NaX [227]. NaX также применяется для разделения углеводородов, удаления метана из водорода и обогащения воздуха до 95% кислорода. CaX и CaY применяют для разделения стереоизомеров, например, глюкоза/фруктоза, а цеолиты NaX и CaX — для отделения олефинов от парафинов [249].

Катионированные цеолиты широко используются в качестве адсорбентов благодаря тому, что характеризуются наличием брэнстедовских центров средней силы, находящихся как внутри полостей цеолита, так и снаружи, а также сильных кислотных центров Льюиса [227] на внешней поверхности цеолита. Наличие слабых центров Льюиса, способных не только адсорбировать некоторые полярные молекулы, но и легко их десорбировать, помогает упростить процесс регенерации цеолитов [192]. Цеолиты типа LTA в формах Na или Ca могут быть использованы в качестве компонента рутениевого катализатора гидрирования олефинов [256].

В гетерогенно-каталитических процессах широко используют збирательность и кислотность гидрофобных микропористых молекулярных сит. Например, микропористые молекулярные сита являются активными катализаторами изомеризации и крекинга [150, 174–176], протекающих в присутствии водорода при повышенном давлении. Такие цеолиты также используются для удаления серо- и азотсодержащих примесей из нефтяных фракций и в процессах нефтехимического синтеза. Катализаторы на основе цеолита HZSM-5 с модулем Si/Al не менее 10, содержащие 40 мас. % связующего ( $Al_2O_3$  или  $SiO_2$ ) применяют для получения олигомеров олефинов с высоким отношением н-/изо-, используемых в процессах конверсии олефинов в топливо [257]. Отмечается, что для цеолитов со средним размером пор температура таких процессов достаточно низкая и составляет 100–300 °С [258]. Цеолиты HZSM-5 также применяются в процессах селективного крекинга линейных парафинов. Применение HZSM-5 в качестве компонента катализатора процесса крекинга приводит к снижению содержания олефинов в бензине и увеличению — в газовой фазе [259–260]. В

качестве кислотного катализатора HZSM-5 используется и в процессе гидратации циклогексана в циклогексиловый спирт в водной среде при 120 °С [261]. Цеолит HBeta в промышленности используют для жидкофазного синтеза кумола алкилированием бензола и пропена [262–263]. Катализатор на основе цеолита HMOR с модулем Si/Al  $\approx$  8 является стандартным коммерческим катализатором скелетной изомеризации парафинов C<sub>4</sub>–C<sub>6</sub> при 250°C [264–265]. Ультростабильный HY (USY) уже традиционно используют как компонент катализатора гидрокрекинга при 300–450 °С и 50–200 атм. Цеолиты типа Y используют для жесткого гидрокрекинга в тех случаях, когда необходимо селективно получить компоненты бензиновой фракции. При этом на цеолит наносят благородный металл (чаще всего Pt) для повышения активности катализатора в реакции переноса водорода. Таким образом обеспечивается подходящий баланс крекинга/гидрирования.

Гидрокрекинг считается одним из наиболее эффективных и гибких процессов переработки высокомолекулярного углеводородного сырья. Гидрокрекинг позволяет получить широкий спектр товарных продуктов и сырья для других химических и нефтехимических процессов [1]. В ходе гидрокрекинга осуществляется ряд последовательных и параллельных реакций:

- расщепление высокомолекулярных углеводородов;
- гидрирование продуктов расщепления;
- гидроизомеризация;
- коксообразование.

Считается, что гидрокрекинг высокомолекулярных парафинов на катализаторах с высокой кислотной активностью (то есть на цеолитных катализаторах) осуществляется по карбокатионному механизму преимущественно с разрывом в средней части с наименьшей энергией связи C–C [209]. Прежде всего происходит дегидрирование парафинов с образованием олефинов на металлических центрах катализатора. Затем олефины на кислотных центрах превращаются в карбокатионы и инициируют цепной процесс. Скорость гидрокрекинга при этом возрастает с увеличением молекулярной массы парафинов [209]. Изопарафины с третичными углеродными атомами подвергаются крекингу со значительно большей скоростью, чем нормальные парафины. Распад карбокатионов с отщеплением фрагментов, содержащих менее трех атомов углерода, сильно эндотермичен, поэтому при гидрокрекинге образуется крайне мало метана и этана, а вот выход изобутана и изопентанов достаточно высок.

Применение цеолитов в гидропереработке высокомолекулярных продуктов синтеза Фишера-Тропша

Процессы переработки тяжелых углеводородов с длиной цепи более 20 атомов углерода занимают особое место в технологии процессов ХТЛ [1, 52]. Основные технологические параметры процессов гидрообработки тяжелых продуктов низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша приведены в таблице 7. Очевидно, что наиболее жесткие условия требуются для реализации гидрокрекинга твердых высокомолекулярных углеводородов. Полученную в результате гидрокрекинга и ректификации бензиновую фракцию, объединенную с бензиновой фракцией, полученной непосредственно синтезом Фишера–Тропша, подвергают гидроизомеризации с целью получения высокооктанового бензина. Изодепарафинизации или каталитической депарафинизации подвергают углеводороды объединенной по такому же принципу дизельной фракции. В первом случае получают основу для производства смазочных масел, во втором — для получения компонентов ракетных и дизельных топлив [59, 267–271].

Состав катализаторов, которые могут быть использованы и чаще всего используются в этих процессах, практически соответствует составам обычных катализаторов

**Таблица 7. Параметры гидрокаталитических процессов переработки высокомолекулярных продуктов СФТ [59,267–272]**

Процесс	Давление, МПа	Температура, °С	Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	Отношение Н <sub>2</sub> /сырье, нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Катализатор
Гидрокрекинг	3,5–20	360–420	0,5–1,5	800–1500	Pt(Pd)/цеолиты(алюмосиликаты), Ni(Co)-W(Mo)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (алюмосиликаты, цеолиты)
Гидроизомеризация	2–4	110–280	1,0–1,2	500–800	Pt/цеолиты, сульфатированный ZrO <sub>2</sub> , Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cl
Изодепарафинизация	4–7	350–420	0,5–1,5	500–1000	Pt(Pd)/цеолиты, сульфатированный ZrO <sub>2</sub>
Депарафинизация	3–10	310–360	1–2	500–1500	Pt(Pd)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (алюмосиликаты, цеолиты)

гидрокрекинга/гидроизомеризации. Как правило, это бифункциональные катализаторы, содержащие металл, активный в процессах гидрирования/дегидрирования, и носитель, обладающий кислотностью (хлорированный или фторированный оксид алюминия, аморфные и кристаллические (цеолиты) алюмосиликаты, сульфатированный оксид циркония). Соотношение между этими функциями определяет (кроме условий процесса) состав

получаемых продуктов. Например, в работе [272] для гидрокрекинга высокомолекулярных продуктов синтеза ФТ в качестве катализатора используют оксиды кобальта и молибдена, нанесенные на алюмосиликат — традиционный катализатор для нефтеперерабатывающих заводов. В его присутствии при гидрокрекинге  $C_{14}H_{30}$  (300–350 °С и 2–8 МПа) образовывалось большое количество газообразных углеводородов, в том числе метана. Авторы тем не менее делают вывод о перспективности использования такого рода катализаторов для гидропереработки высокомолекулярных углеводородов СФТ с целью получения компонентов дизельного топлива, так как в их присутствии образуются слабо разветвленные изопарафины. Поскольку гидрокрекинг протекает по карбокатионному механизму, типичными интермедиатами в котором являются изомеры ионов карбения, то в продуктах традиционного гидрокрекинга нефти содержатся преимущественно сильно разветвленные углеводороды [1].

Авторы работы [272] предлагают использовать цеолит HZSM-5 в качестве компонента катализатора гидрокрекинга высокомолекулярных продуктов СФТ. На нефтеперерабатывающих заводах применение цеолитов типа HZSM-5 в гидрокрекинге ограничено из-за малых размеров пор и неспособности пропускать молекулы больших размеров [272]. В то время как применение цеолитов HZSM-5 в переработке получаемых на традиционных кобальтовых катализаторах высокомолекулярных линейных углеводородов может иметь дополнительные преимущества. В присутствии таких цеолитов не образуется сильно разветвленных углеводородов, что благоприятно влияет на цетановое число получаемого дизельного топлива.

В работе [273] сравниваются катализаторы на основе цеолита Beta (Si/Al=38) и мезопористого алюмосиликата AISBA-15 (Si/Al=36), на которые нанесено 0,5% Pt, в реакциях гидрокрекинга и гидроизомеризации (275–375 °С и 4–8 МПа) высокомолекулярных продуктов СФТ. В присутствии Pt/AISBA-15 образовывалось более 70 % изопарафинов  $C_{5+}$ . В присутствии Pt/Beta выход изопарафинов  $C_{5+}$  был менее 45 %. По мнению авторов, это связано с тем, что по сравнению с Pt/Beta в присутствии Pt/AISBA-15 изомеризация идет интенсивнее, чем гидрокрекинг. Так, в присутствии Pt/Beta образовывалось более 15 % углеводородов  $C_{5-}$ , тогда как в присутствии Pt/AISBA-15 выход этих углеводородов не превышал 3 %.

В работе [271] исследовали гидрокрекинг (300 °С, 1 МПа) эйкозана в присутствии никеля, нанесенного пропиткой на мезопористые цеолиты типа ZSM-5, Beta, HY и HMOR. Максимальный выход жидких углеводородов был получен в присутствии Ni/ZSM-5. Катализаторы на основе благородного металла, активные в гидрокрекинге высокомолекулярных продуктов СФТ, способны заменить дорогостоящие традиционные катализаторы на основе Pt или Pd. Авторами было показано, что высокомолекулярные

продукты синтеза Фишера–Тропша, полученные в Sasol в институте KIST в одинаковых условиях (300 °С, 1 МПа), крекировались с C<sub>30</sub>–C<sub>90</sub> до C<sub>5</sub>–C<sub>30</sub> и с C<sub>5</sub>–C<sub>35</sub> до C<sub>4</sub>–C<sub>20</sub>, соответственно. Селективность образования газообразных углеводородов при этом была около 12 %.

Таким образом, цеолиты весьма широко используются в процессах гидропереработки высокомолекулярных продуктов традиционного СФТ, позволяя в ряде случаев снизить температуру процесса или повысить срок жизни катализатора. Так, реакция гидрирования олефинов при 15–20 МПа идет очень эффективно, причем коксообразование практически не протекает. Однако происходит дезактивация катализатора за счет перекристаллизации металлической фазы на поверхности катализатора, что приводит к необходимости замены катализатора через 2–3 года эксплуатации. Бифункциональные платиносодержащие катализаторы на основе цеолитов позволяют проводить процесс при 5–15 МПа с регенерацией катализатора через 1–2 года [274–275].

#### Использование свойств гидрофобности и гидрофильности цеолитов

Выше (Раздел 1.4.1.) было отмечено такое важное свойство цеолитов, как способность сорбировать воду из ее смесей с углеводородами. Это свойство может применяться в адсорбции и катализе. Например, для удаления воды из различных процессов предлагается использовать цеолитные мембраны. Авторы работы [276] предлагают использовать мембраны из цеолита NaA для извлечения воды в процессе дегидратации метанола до диметилового эфира. Авторы [277] использовали мембраны цеолитов типа MOR и A в реакторе непрерывного действия и оценивали их совместные характеристики при этерификации этанола и уксусной кислоты. А авторы работы [278] предложили использовать мембраны цеолитов NaA для жидкофазной этерификации n-пентанола в ди-n-пентиловый эфир. Авторы отметили, что удаление воды с помощью таких мембран способствует снижению скорости дезактивации катализатора.

Применение гидрофильных цеолитных мембранных реакторов для селективного отвода воды синтеза Фишера–Тропша способствует не только увеличению срока службы катализатора, но и росту производительности и смещению равновесия реакции конверсии СО водяным паром в сторону образования СО [279–280]. Одними из первых, кто предложил использовать гидрофильные мембраны и выявил их положительное влияние, в частности, увеличение срока службы катализатора синтеза Фишера–Тропша и эффективности использования реакторного пространства были авторы работы [281]. Они предложили использовать мембраны цеолитов ZSM-5 и морденита для *in situ* удаления воды в реакторах с псевдооживленным слоем катализатора и сларри. Позже Rahimpour и др. [282–283] предложили новую конфигурацию

реактора: мембранный реактор с неподвижным слоем, с последующим мембранным реактором с псевдооживленным слоем (fixed-bed membrane reactor followed by fluidized-bed membrane reactor FMFMDR) для высокотемпературного синтеза Фишера–Тропша, в частности, для прямого получения бензина из синтез-газа на бифункциональном катализаторе Fe-HZSM-5 (260–280 °С, 1,8–2,2 МПа). На основе теоретической модели авторы делают вывод, что использование такой конфигурации реактора приводит к увеличению выхода компонентов бензиновой фракции и снижению выхода CO<sub>2</sub>.

Способ отвода воды синтеза Фишера–Тропша с помощью гидрофильного цеолита предлагают использовать авторы работы [284]. В своей расчетной работе они вводят цеолит NaA (поглощающая способность  $15,81 \cdot 10^{-3}$  кмоль/кг) в реактор с псевдооживленным слоем катализатора вместе с потоком синтез-газа (H<sub>2</sub>/CO = 0,96, 292 °С, 1,7 МПа). Цеолит, проходя через слой катализатора (плотность засыпки 1290 кг/м<sup>3</sup>), адсорбирует образующуюся в синтезе Фишера–Тропша воду. Авторами предлагается совмещенный реактор для получения бензола из циклогексана и проведения синтеза Фишера–Тропша. Каталитическое дегидрирование циклогексана до бензола происходит в эндотермической зоне, тогда как СФТ — экзотермической. Тепло передается непрерывно с экзотермической зоны в эндотермическую. Через экзотермическую зону двигается поток цеолита NaA в качестве адсорбента для воды, который непрерывно подается в верхнюю часть реактора, а затем удаляется через нижнюю часть реактора. После этого цеолит регенерируют, а затем снова подают в экзотермическую зону реактора. Авторы делают вывод, что адсорбция воды *in-situ* с помощью гидрофильного цеолита NaA позволяет увеличить выход компонентов бензиновой фракции на 50 %.

Помимо использования гидрофильных цеолитов и мембран на их основе для удержания в них воды, много работ посвящено увеличению гидрофобности цеолитов с целью отвода воды от их поверхности. Так, в работах [285–286] описана возможность применения цеолита HY с модулем 30, поверхность которого модифицирована органосиланами с различной длиной алкильной цепи (C<sub>2</sub>–C<sub>18</sub>). Такое модифицирование позволяет еще больше повысить гидрофобность поверхности цеолита, что приводит к увеличению каталитической активности в алкилировании метилфенола 2-пропанолом. Основной вывод авторов состоит в том, что гидрофобизация наружной поверхности цеолита HY защищает его от разрушения структуры, сохраняя при этом активные центры (в данном случае H<sup>+</sup>). Более того, расчетные работы по квантово-химическому моделированию авторов [253, 287–289] доказывают способность гидрофобных цеолитов образовывать кислотные центры Бренстеда в присутствии молекул воды.



Такой подход применим и в синтезе Фишера–Тропша для регулирования гидрофильности/гидрофобности межфазной поверхности катализатор–продукты. Например, в работе [290] авторы предложили химически модифицировать поверхность катализатора 10 % Co–0.4 % Ru/SiO<sub>2</sub> триметилхлорсиланом. Это привело к увеличению гидрофобности катализатора, что в свою очередь снизило негативное влияние воды. Синтез Фишера–Тропша проводили в реакторе с фиксированным слоем катализатора при 200–230 °С, 2 МПа и объемной скорости синтез-газа (H<sub>2</sub>/CO = 2) 1500 ч<sup>-1</sup>. Модифицирование поверхности катализатора привело к увеличению селективности образования углеводородов фракции C<sub>5</sub>–C<sub>11</sub> на 10 % и снижению общего количества олефинов на 1 %.

Таким образом, степень влияния воды на показатели СФТ во многом определяется составом катализатора. Вода, накапливающаяся в реакционной зоне, может приводить к укрупнению кристаллитов активного металла и образованию неактивных соединений кобальта, что также может стать причиной дезактивации катализатора [291].

## **1.5 Влияние воды на кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша**

Кобальтовые катализаторы синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> менее активны в реакции водяного газа по сравнению с железными катализаторами. Поэтому вода, которая является неотъемлемым продуктом СФТ, не расходуется в последовательных реакциях, а накапливается в реакционном объеме. Можно выделить несколько факторов, от которых зависит степень влияния воды на свойства катализатора [1, 172, 128, 292–296]:

1. состав катализатора, в том числе природа носителя;
2. методика приготовления катализатора;
3. условия предварительной обработки и активации катализатора;
4. парциальное давление паров воды внутри реактора синтеза ФТ (обычно  $p_{H_2O}/p_{H_2} < 1,5$ ).

В таблице 8 приведены данные о влиянии воды на некоторые показатели синтеза Фишера–Тропша в присутствии кобальтовых катализаторов. Данные обобщены для реакторов со стационарным слоем катализатора.

Таблица 8. Влияние воды на традиционные кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша

Co/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co/SiO <sub>2</sub>	Co/TiO <sub>2</sub>
Размер кристаллитов Co		
6–15 нм	4–18 нм	10–40 нм
<b>Положительное влияние воды</b>		
<p>✓ Если диаметр пор катализатора 19 нм и более добавление небольшого количества воды (<math>p_{H_2O}/p_{H_2}=0,4</math>) приводит к увеличению активности катализатора в СФТ, но при увеличении парциального давления воды до <math>p_{H_2O}/p_{H_2}=0,7</math> активность катализатора снижается [293]</p> <p>✓ Прямое взаимодействие воды и адсорбированной молекулы CO снижает энергетический барьер диссоциации молекулы CO, что приводит к увеличению селективности образования углеводородов C<sub>5+</sub> в интервале конверсии CO 35–90% [293,297]</p> <p>✓ Селективность образования метана снижается, т.к. менее крупные частицы Co, на которых идет его образование, в присутствии воды дезактивируются быстрее [295–296]</p>	<p>✓ Конверсия CO увеличивается при увеличении парциального давления воды до 0,9 МПа [172,294]</p> <p>✓ Селективность образования углеводородов C<sub>5+</sub> увеличивается, а метана снижается, благодаря тому, что вода ингибирует реакцию гидрирования [294]</p> <p>✓ Отношение количества олефинов ряда C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> к парафинам уменьшается с ростом конверсии CO. По-видимому, олефины этой фракции включаются в рост цепи углеводородов, что приводит к увеличению селективности образования C<sub>5+</sub>. [298]</p>	<p>✓ Небольшое количество воды способствует увеличению скорости реакции СФТ [109,300]</p> <p>✓ Активность катализатора в реакции СФТ увеличивается [109,300].</p> <p>✓ При парциальном давлении воды выше 0,6 МПа, вода практически не влияет на селективности образования как целевых, так и побочных продуктов [109]</p>

Таблица 8 (продолжение)

Отрицательное влияние воды

<p>✓ Если диаметр пор катализатора &lt;15 нм — наблюдается снижение активности и увеличение скорости дезактивации катализатора уже при <math>p_{H_2O}/p_{H_2}=0,4</math> [293,299] — процесс является частично обратимым [293]</p> <p>✓ Кристаллиты Co размером менее 5 нм окисляются с образованием оксидов или иных форм Co, активных в реакции конверсии водяного газа (в условиях <math>p_{H_2O}/p_{H_2}=1-1,5</math>) [172, 128, 171, 297–299]</p> <p>✓ Селективность образования олефинов увеличивается при <math>p_{H_2O}=0.07</math> МПа из-за ингибирования водой вторичных реакций превращения олефинов [109, 294]</p> <p>✓ Спекание частиц кобальта с последующим образованием сажи [296]</p>	<p>✓ Дезактивация катализатора при степенях конверсии 50% и выше [301] и/или высоком парциальном давлении воды (0,67МПа) является необратимым процессом [126, 302–303]</p> <p>✓ Катализатор теряет свою активность из-за снижения удельной поверхности SiO<sub>2</sub> и изоляции активного металла водой, а также из-за образования оксидов кобальта (в ходе реакции окисления) или силикатов, которые преимущественно образуются из маленьких частичек Co (2–6 нм), присутствующих в свежем катализаторе [171–172, 303]</p>	<p>✓ При соотношении <math>p_{H_2O}/p_{H_2}</math> выше 0,76 происходит увеличение селективности метанообразования, а также снижение активности катализатора [297]</p>
--	---	--

В некоторых случаях вода может способствовать улучшению транспорта реагентов и продуктов внутри частиц катализатора, а увеличивать скорость реакции СФТ [126, 172, 293, 300]. Однако присутствие воды в реакторе может способствовать образованию неактивных оксидов кобальта или невосстанавливаемых соединений Со–носитель [172]. Авторы работы [294] пришли к выводу, что вода синтеза влияет на концентрацию активных форм углерода, образующихся на поверхности катализатора, при этом новые активные центры, на которых мог бы протекать синтез Фишера–Тропша, не образуются. По мнению некоторых других авторов [304–305], влияние воды на синтез Фишера–Тропша пренебрежимо мало.

Таким образом, до сих пор нет единого мнения, какое воздействие оказывает вода на синтез Фишера–Тропша в присутствии кобальтовых катализаторов: кинетическое, диффузионное или окислительное [172].

Стоит также отметить, что используемые в синтезе катализаторы часто содержат промоторы, добавление которых осложняет понимание роли воды в синтезе углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> [302]. В работе [25] было показано, что степень влияния воды на нанесенный катализатор зависит как от содержания кобальта, так и от наличия промоторов–благородных металлов. По мнению авторов, добавление воды в синтез Фишера–Тропша может как понижать, так и повышать степень превращения СО. А селективности образования метана, углеводородов С<sub>5+</sub>, в частности олефинов, и СО<sub>2</sub>, зависящие от концентраций кобальта, носителя и промотора, часто зависят и от условий синтеза.

Известно, что при высоких конверсиях отношение Н<sub>2</sub>О/Н<sub>2</sub> в реакторе СФТ возрастает [1]. Так, например, при конверсии 90% в существующих на данный момент в промышленности реакторах это отношение равно 4,2. В качестве технологического решения проблемы избыточного давления воды в реакторе предлагается устанавливать конденсационную ловушку (water knock-out) или организовывать рецикл по отходящему газу [1]. Частичное удаление воды из реактора помогает увеличить срок службы катализатора СФТ, т.к. чем меньше соотношение Н<sub>2</sub>О/Н<sub>2</sub>, тем менее значимым становится воздействие воды на катализатор [172].

По данным ряда работ [291, 297, 299, 306–307] вода (до 33 об. %) положительно влияет на селективности образования углеводородов С<sub>5+</sub> и метана в присутствии нанесенных кобальтовых катализаторов ([Со] = 12–30 масс. %) в тех случаях, когда носителем является силикагель (СФТ проводили при Н<sub>2</sub>/СО = 1–2,4, Р = 2–3,04 МПа, Т = 200–250°С) или оксид титана (Н<sub>2</sub>/СО = 2–2,1, Р = 2 МПа, Т = 210–230°С). Отрицательно — в случае использования в качестве носителя оксида алюминия (Н<sub>2</sub>/СО = 2–2,4, Р = 2 МПа, Т = 210–220°С).

Таким образом, при выборе катализатора синтеза Фишера–Тропша нельзя не учитывать его возможное взаимодействие с водой синтеза, которая является одним из основных продуктов. А поскольку гидрофобность цеолитов является варьируемым параметром [224–226,

250], можно предположить, что введение цеолитов в катионной (предпочитают адсорбировать воду из ее смесей с углеводородами) или H- (предпочитают адсорбировать углеводороды из их смесей с водой) формах в состав кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша позволит управлять физико-химическими свойствами каталитической системы.

## 1.6 Применение цеолитов в синтезе Фишера–Тропша

Все вышесказанное об особенностях синтеза Фишера–Тропша и цеолитов оправдывает большой интерес к использованию цеолитов в качестве носителей и компонентов носителей кобальтовых катализатора синтеза Фишера–Тропша, в частности, с целью прямого получения синтетической нефти из CO и H<sub>2</sub>. В литературе предлагаются различные способы приготовления таких катализаторов для оптимизации расположения активных центров синтеза Фишера–Тропша и вторичных превращений углеводородов. Для этого предлагают катализаторы СФТ физически смешивать с цеолитами, капсулировать в цеолитную оболочку, формовать со связующим и цеолитом в композиты или просто наносить активный в СФТ металл на цеолит.

Как было отмечено в Главе 1.1.3, состав продуктов, получаемых в синтезе Фишера–Тропша, подчиняется законам полимеризации и включает в себя тяжелые углеводороды — воски [3, 9, 52]. По мнению авторов [308], избирательность цеолитов позволяет разделять вещества по размеру и форме молекул, а их кислотные центры, на которых может протекать крекинг высокомолекулярных углеводородов, определяют молекулярный вес углеводородов, получаемых из CO и H<sub>2</sub>. Так, полученные на центрах полимеризации линейные парафины, могут подвергаться крекингу и изомеризации с образованием парафинов с меньшей длиной цепи и изопарафинов. Эти свойства цеолитов необходимы для увеличения выхода углеводородов определенных фракций, например, C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> или C<sub>11</sub>–C<sub>18</sub>. Спилловер углеводородов и интермедиатов с металлических центров на цеолитные обуславливает их участие во вторичных превращениях [309]. Все эти свойства цеолитов могут позволить снять ограничения, налагаемые распределением Шульца–Флори–Андерсона. По мнению авторов [308, 310], распределение продуктов синтеза можно контролировать, поскольку количество и сила кислотных центров цеолитов зависят, в частности, от отношения Si/Al и могут быть изменены в процессе приготовления.

Неудивительно, что еще в 80-е годы XX века ученые стали задумываться о применении цеолитов в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub> [311]. Такие исследования направлены в первую очередь на повышение экономической эффективности процесса ХТЛ. Так, на последнюю стадию технологии GTL — гидрокрекинг/гидроизомеризация полученных восков —

приходится около 20% капитальных затрат на всю технологию GTL, а использование цеолитов в качестве носителей или их компонентов могло бы привести к отказу от этой стадии [2]. Например, использование физических смесей катализатора СФТ и цеолита приводит к ограничению роста цепи n-парафинов [312–313].

Первоначально влияние цеолитов на распределение продуктов синтеза Фишера–Тропша связывали только с молекулярно-ситовым эффектом. Однако довольно быстро стало ясно, что важную роль играют кислотные центры цеолитов, на которых происходят вторичные превращения углеводородов синтеза Фишера–Тропша, в частности, гидрокрекинг и/или изомеризация (Раздел 1.4.2). По мнению авторов [314] изомеризация первичных продуктов синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> — олефинов — может протекать на кислотных центрах Бренстеда любой силы, а реакции олигомеризации, крекинга и спилловера водорода протекают исключительно на сильных кислотных центрах. К тому же, как уже отмечалось, не только количество и сила кислотных центров цеолита помогает получить продукты необходимого состава, но и их доступность для реагентов [205]. Авторами [309] обобщены результаты работ, ведущихся в данном направлении. В качестве цеолитных катализаторов СФТ предлагаются не только традиционные пропиточные катализаторы [137–140, 173, 177–182], но и физические смеси [183, 315], капсулированные [184–187] и композитные катализаторы [141, 188].

Однако перечисленные достоинства цеолитов как носителей в отдельных случаях могут стать недостатками. В частности, использование цеолитных катализаторов для синтеза Фишера–Тропша может привести к повышенному метанообразованию [316], а также к образованию ароматических углеводородов [317]. В работе [310] для проведения синтеза Фишера–Тропша (активные металлы — Mn и Co) предлагается использовать в качестве носителя модифицированный цеолит H-СаА как компонент, подавляющий образование метана. Синтез Фишера–Тропша проводили при 300–400°C и 1 атм из синтез-газа с соотношением H<sub>2</sub>/CO=4. По сравнению с цеолитом СаА модифицированный цеолит H-СаА был более активным (конверсия CO составляла 41% вместо 20%) и значительно менее селективным в образовании метана (0,2% вместо 40%).

В работе [173] авторы изучали влияние кислотности и топологии пор цеолита на производительность кобальтового катализатора в синтезе Фишера–Тропша. В качестве гибридного катализатора была использована физическая смесь нанесенного на силикагель Со в количестве 20 масс. % и одного из цеолитов USY, HB, HMOR или HZSM-5. Два образца цеолита USY различались по модулю (Si/Al = 15 и 2,5), а, следовательно, и кислотностью. Синтез проводили при 250°C, 2,0 МПа в токе синтез-газа с мольным соотношением H<sub>2</sub>/CO = 2 в реакторе с фиксированным слоем катализатора. Авторы наблюдали, что выход разветвленных

продуктов уменьшается со сроком эксплуатации, вероятно, из-за накопления углеродистых отложений на цеолите. Количество углеродных отложений хорошо коррелирует со скоростью дезактивации и повышается с увеличением размера пор: HZSM-5 < HMOR < HB < USY-500≈USY-720, но мало зависит от кислотности цеолита. Причем для узкопористого цеолита HZSM-5 предшественниками таких углеродистых отложений являются, в основном, длинноцепочные углеводороды с числом атомов углерода до 40, образовавшиеся на катализаторе Co/SiO<sub>2</sub>. Для остальных цеолитов предшественниками кокса являются ароматические углеводороды. Их образование авторы связывают с олигомеризацией олефинов, полученных на Co/SiO<sub>2</sub>, с последующей их циклизацией и дегидрированием — процессов, обычно сопровождающих каталитический крекинг углеводородов.

По данным авторов [318] добавление цеолита типа пентасил ZSM-5 (Si/Al=35) к катализатору CuO–CoO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволило увеличить конверсию CO в синтезе жидких углеводородов бензинового ряда благодаря большой удельной поверхности цеолита и маленьким размерам пор ( $d = 6,6 \text{ \AA}$ ), что способствовало увеличению числа активных центров на поверхности катализатора. Синтез углеводородов из CO и H<sub>2</sub> проводили при 225–325°C, 28–38 ати и скорости синтез газа 457–850 ч<sup>-1</sup>. Катализатор CuO–CoO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с массовым отношением 25:50:25 был приготовлен механическим смешением водных растворов нитратов хрома (Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), меди (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) и кобальта (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) в растворе KOH. Выход и селективность образования углеводородов C<sub>5+</sub> в присутствии полученного катализатора, по мнению авторов, в большой степени зависели от температуры синтеза и давления. Конверсия CO в его присутствии возрастала с 28% при 225°C до 72% при 275°C, но затем резко снижалась. Селективность образования углеводородов бензинового ряда также возрастала в промежутке от 225 до 275°C. Увеличение давления способствовало образованию углеводородов C<sub>8</sub>–C<sub>11</sub>, при этом количество газообразных углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> снижалось. По мнению авторов, такое сильное влияние давления на образование газообразных олефинов и парафинов объясняется тем, что первичными продуктами синтеза Фишера–Тропша являются α-олефины, которые гидрируются в соответствующие парафины. На основании полученных данных авторы также предположили, что изменение общего давления не влияет на реакцию равновесия водяного газа, но влияет на состав получающихся продуктов. Как и ожидалось, состав синтез-газа также оказал влияние на состав образующихся продуктов: при высоком значении отношения H<sub>2</sub>/CO образовывались продукты с низким отношением C/H, например, неразветвленные парафины, при низком отношении H<sub>2</sub>/CO — с высоким значением отношения C/H (ароматические углеводороды).

По мнению авторов работы [319], в синтезе из CO и H<sub>2</sub> групповой состав получаемых продуктов зависит от метода приготовления кобальт-цеолитных катализаторов. Так, в присутствии физической смеси Co/носитель и ZSM-5 с массовым отношением = 1/10 из синтез-газа с соотношением H<sub>2</sub>/CO = 1 при 300°C и 5 МПа селективность образования ароматических углеводородов составила 10%. В его присутствии селективность образования метана была почти 63 %. Катализаторы Co-ZSM-5 (Si/Co = 27), полученные введением Co непосредственно в гель при приготовлении цеолита ZSM-5 и методом соосаждения (Co/ZSM-5 = 1/10 по массе), проявляли низкую активность в синтезе Фишера–Тропша. В присутствии этих катализаторов образовывались, в основном, углеводороды C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>. При увеличении содержания кобальта в образце Co-ZSM-5 до Si/Co = 5,4 % увеличивалась и активность катализатора. Выход углеводородов C<sub>5+</sub> при этом составил 37,5 % против 3,5 % для Co-ZSM-5 (Si/Co = 27), а содержание ароматических продуктов снизилось с 9,2 до 0,3 %. Селективность образования метана при увеличении содержания кобальта снизилась несущественно и составила 40 %. Вероятно, высокий выход основного побочного продукта СФТ связан с высокой температурой синтеза.

Получению алифатических углеводородов из CO и H<sub>2</sub> в присутствии Co-цеолитных катализаторов посвящен целый ряд работ [180, 320–321]. Так, при использовании в качестве носителей цеолитов ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12 и ZSM-34 в H-форме с модулем больше 10 авторы получали продукты, содержащие 58–82% фракции C<sub>5</sub>–C<sub>11</sub> [321]. Танг и сотр. [322] в своей работе исследовали распределение продуктов в синтезе Фишера–Тропша в зависимости типа цеолита, который входил в состав кобальтсодержащего катализатора. Авторы обнаружили, что в присутствии катализатора Co/SBA-15 образовывались углеводороды с числом углеродных атомов 10–20, а в присутствии катализатора Co/Beta— продукты с числом углеродных атомов от 5 до 9.

Большое содержание олефинов в топливе является нежелательным из-за их высокой реакционной способности. Это приводит к тому, что они легко полимеризуются и осмоляются, тем самым снижая срок хранения топлив. Однако непредельные углеводороды служат ценным сырьем для химической и нефтехимической промышленности, поэтому ряд работ посвящены получению из CO и H<sub>2</sub> углеводородов, обогащенных олефинами. Например, в работе [323] исследуют образование олефинов C<sub>5+</sub> из биогаза, полученного из сосновой стружки, на капсулированном карбиде железа. В работе [324] олефины с числом углеродных атомов 5 и выше получали в присутствии катализатора Co-Re/NaY: селективность их образования при 218°C и 0,1 МПа составила 55%. Селективность образования CH<sub>4</sub> при этом не превышала 25%. Интересно отметить, что углеводороды C<sub>5+</sub> характеризовались высокой вероятностью роста



цепи — 0,97. Стоит отметить, что это одна из немногих работ, где катионные формы цеолитов применяются в качестве компонентов катализатора синтеза Фишера–Тропша [310, 324].

Получению изопарафинов синтезом Фишера–Тропша в присутствии кобальтового катализатора посвящена работа [183]. Синтез проводили при 240°C, 1,0 МПа из смеси H<sub>2</sub>/CO с соотношением 3. По данным этой работы в присутствии катализатора Co/SiO<sub>2</sub> с добавлением цеолита H-ZSM-5 селективно образовывались изопарафины C<sub>4</sub>–C<sub>10</sub>, при этом образование высокомолекулярных углеводородов подавлялось благодаря крекингу тяжелых углеводородов на цеолите. В присутствии трехкомпонентного катализатора 20%Co/SiO<sub>2</sub>, 2,5%Pd/SiO<sub>2</sub> и ZSM-5 из смеси H<sub>2</sub>/CO=1,8 образовывались, в основном, линейные парафины, тогда как при проведении синтеза в двухслойном реакторе, в верхнюю часть которого поместили Co/SiO<sub>2</sub>+ZSM-5, а в нижнюю Pd/SiO<sub>2</sub>+ZMS-5 (причем перед нижней частью в реактор подавали дополнительное количество водорода) селективность образования изопарафинов во фракции C<sub>4</sub>–C<sub>10</sub> увеличивалась до 34%, а метана снижалась с 18 до 11%. При этом конверсия CO оставалась постоянной (90%). Изомеризации, как считают авторы, способствовал катализатор, в состав которого входит палладий. Роль палладия, видимо, заключалась в адсорбции водорода с последующим спилловером на цеолит.

В работе [325] были изучены каталитические свойства композита (HZSM-5/MnAPO-11) в синтезе разветвленных углеводородов из синтез-газа. Синтез углеводородов с промежуточным образованием метанола (на катализаторе Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) проводили в двух последовательных реакторах проточного типа с неподвижным слоем катализатора (1000 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO=2, 2 МПа; 280°C — для первого ректора, 360°C — для второго). Было показано, что выход углеводородов бензинового ряда увеличивался с 32,1 г/м<sup>3</sup><sub>сг</sub> в присутствии цеолита HZSM-5 до 40,9 г/м<sup>3</sup><sub>сг</sub> в присутствии композита HZSM-5/MnAPO-11, полученного гидротермальным спеканием. Средний выход продукта в присутствии катализатора, полученного механическим смешением HZSM-5 и MnAPO-11, составил 35,0 г/м<sup>3</sup><sub>сг</sub>. Присутствие MnAPO-11 в композитном катализаторе, по мнению авторов, снижает на 20 % количество ароматических углеводородов и увеличивает в два раза — изопарафинов, тем самым обеспечивая высокое октановое число полученных углеводородов.

В работе [322] сравнивали поведение в синтезе Фишера–Тропша (2 МПа, H<sub>2</sub>/CO = 2, 250 °C, 20 мл/мин) пропиточных катализаторов, содержащих 5 об. % Co, нанесенного на цеолиты NaZSM-5 (Si/Al=100), NaBeta (Si/Al=12,5), NaMOR (Si/Al=9,3), NaY (Si/Al=2,8), а также на декатионированные цеолиты HMOR и HY, полученные из соответствующих натриевых форм. В качестве катализатора сравнения был выбран 2%Co/nano-SiO<sub>2</sub>. В его присутствии было получено 25 % фракции C<sub>21+</sub>, 28% — C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub> и 31 % — C<sub>10</sub>–C<sub>20</sub>. Замена нанопористого SiO<sub>2</sub> на

цеолиты привело к снижению выхода восков до 1–8 %. Наибольшее их количество образовывалось на катализаторе Co/NaMOR, тогда как на декатионированном Co/HMOR содержание этой фракции не превышало 1 %. Декатионирование морденита привело к увеличению с 19 до 46 % выхода фракции C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub> и снижению с 34 до 24 % — C<sub>10</sub>–C<sub>20</sub>. Вероятность роста цепи при этом снизилась с 0,88 до 0,72. Интересно, что декатионирование цеолита NaY не привело к значительным изменениям фракционного состава — в присутствии катионированного и декатионированного цеолитов образовывалось соответственно 39 и 37 % фракции C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub>, 24 и 27 % фракции C<sub>10</sub>–C<sub>20</sub>, 1 и менее 1 % восков. Вероятность роста цепи при этом уменьшалась с 0,77 до 0,74, а CO<sub>2</sub> в присутствии декатионированного цеолита не образовывался вообще. Авторы также отметили, что содержание n-парафинов в продуктах было ниже в присутствии всех исследованных цеолитных катализаторов.

Стоит отметить, что катионные формы цеолитов редко применяются в качестве компонентов катализатора синтеза Фишера–Тропша [179–181, 310, 314, 322, 324, 326]. Больше количество исследований, использующих цеолиты в катионных формах в качестве носителей или компонентов носителей катализатора синтеза Фишера–Тропша, посвящено определению оптимальной степени восстановления оксидов кобальта. Так, авторы работы [314] проводили СФТ при 220–280 °С, 1 атм, H<sub>2</sub>/CO=1, и GHSV=1200 1/ч на кобальтовом катализаторе, нанесенном на цеолит NaX, полученный катионным обменом H<sup>+</sup> на Na<sup>+</sup>. Было отмечено, что проникновение кобальта в структуру цеолита привело к тому, что катализатор 3% Co/NaX не восстанавливается в токе водорода при 700 °С в результате образования сильного взаимодействия металл–носитель из-за высокой кислотности цеолита X. Это, по мнению авторов, привело к образованию продуктов синтеза посредством спилловера CO и H<sub>2</sub> к поверхности носителя, где происходит образование комплекса CH<sub>x</sub>O, который затем диффундирует к кристаллитам Co, образовавшимся в небольшом количестве в результате восстановления при 900 °С (механизм В по классификации Bartholomew [12]). Интересно, что низкую активность такого катализатора авторы объясняют конкурентной адсорбцией воды и водорода на активных центрах катализатора, содержащего гидрофильный цеолит. По их мнению, адсорбция молекул воды на поверхности кобальта приводит к снижению способности катализатора гидрировать как первичные продукты, так и CO, и, как следствие, снижению выхода метана и продуктов гидрирования олефинов. Селективность образования углеводородов C<sub>5+</sub> в присутствии катализатора Co/NaX составила всего 0,32 об. %, в то время как селективность образования метана — более 65 об. %. Интересно, что с увеличением температуры синтеза авторы наблюдали существенное увеличение выхода 2-бутена в присутствии цеолита NaX. По мнению авторов, это говорит о том, что первичные продукты

синтеза — олефины — десорбируются с металлических центров и реадсорбируются с последующим превращением на кислотных. К тому же, на катализаторе, содержащем цеолит X, по их мнению, преимущественно протекает вторичная реакция изомеризации. Позже эти же авторы [326] исследовали гидрирование CO в присутствии различных типов цеолитов в катионной форме. Условия синтеза были те же, что и в работе [314]. Активность пропиточных катализаторов, содержащих 3% Co, снижалась в зависимости от носителя, в следующем ряду: Co/KL > Co/NaX > Co/NaY > Co/NaMOR > Co/NaA. В присутствии всех исследованных катализаторов образовывалось большое количество метана (33–67 об. %) и олефинов фракции C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> (37–77 об. %). Количество образовавшихся жидких углеводородов C<sub>5+</sub> не превышало 17 об. %. Интересно также отметить, что в присутствии катализаторов, содержащих цеолиты NaY, NaA и KL, образовывалось от 2 до 8 об. % метанола, а в присутствии NaY, NaX и NaMOR — 1–4 об. % формальдегида.

Авторы работы [179] исследовали гидрирование CO в кварцевом трубчатом реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 230–290 °C и мольном соотношении H<sub>2</sub>/CO, равном 2. Катализаторы содержали 6–10% Co, введенного в цеолит NaY методом физического диспергирования карбонила кобальта, растворенного в n-пентане. Для получения частиц Co, расположенных как внутри цеолита, так и на его внешней поверхности, авторы восстанавливали катализаторы в токе водорода при разных температурах и времени восстановления. Было показано, что при увеличении времени восстановления с 18 часов до 7 дней, мелкодисперсные кластеры кобальта мигрируют из пор цеолита и образуют агломераты вне цеолита, а увеличение температуры восстановления с 500 до 700 °C, приводит к образованию больших металлических частиц кобальта на внешней поверхности цеолита. Авторы делают вывод о том, что, вне зависимости от содержания Co, в присутствии катализатора Co/NaY, содержащего большее количество Co внутри пор фожазитов (время восстановления — 18 часов, температура восстановления — 500 °C), образовывалось наименьшее количество метана и наибольшее количество углеводородов C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>, в том числе олефинов. Авторы предположили, что чем ниже гидрирующая способность катализатора, тем выше вероятность роста цепи, причем обрыв цепи происходит на кластерах кобальта, находящихся на поверхности цеолита.

В работе [180] было показано, что большие полости цеолита NaY (1,3 нм) с относительно небольшими входными окнами (0,7 нм) способствуют реадсорбции первичных продуктов синтеза Фишера–Тропша — α-олефинов — в этих полостях, что приводит к увеличению вероятности роста цепи. СФТ (H<sub>2</sub>/CO = 2, МПа = 2, T=250 °C) проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора в присутствии Co–Y (Si/Al=2,8), полученного методом ионного обмена ионов Na<sup>+</sup> на Co<sup>2+</sup>. Полученные результаты показали, что при размерах

кластеров кобальта 2,5–6,2 нм селективность образования углеводородов  $C_{5+}$ , в которых содержится около 2% олефинов, не превышает 47%, максимальное значение конверсии CO при этом составило 77%. Позже этими же авторами был проведен ряд экспериментов по введению кобальтовых частиц и в цеолиты NaX (Si/Al=1,3) и NaY (Si/Al=2,8) ионным обменом [181]. Для увеличения степени восстановления прекурсор был нагрет в растворе  $NaBH_4$ . При этом после активации катализатора в токе водорода при 400 °C степень восстановления составила 49 %. Полученный катализатор содержал не менее 5 мас. % Co. По мнению авторов, частицы металлического Co располагались внутри больших полостей фожазитов. Синтез Фишера–Тропша проводили в тех же условиях, что и в работе [180]. Наибольшее значение конверсии CO — 53 % (NaX) и 66 % (NaY) — было получено на образцах, с самым маленьким средним размером частиц Co — 1,7 и 1,1 нм, соответственно. Эти же катализаторы характеризовались самой низкой степенью восстановления — 37 и 49 % для NaX и NaY, соответственно. В их присутствии селективность образования фракции  $C_5$ – $C_{10}$  составила не менее 70 %. Содержание углеводородов  $C_{21+}$  при этом не превышало 3 %.

Авторы работы [327] сравнили восстановительную способность кобальтовых катализаторов, содержащих цеолиты Y в Na и H-формах. Они пришли к выводу, что при восстановлении в течение трех часов и температуре 400 °C на катализаторе 6% Co–NaY образуются кристаллиты  $Co^0$ , степень восстановления при этом составила 50%.

По мнению авторов [326, 328] кислотные центры Бренстеда, образующиеся на пропиточных кобальтовых катализаторах, в которых в качестве носителя выступают цеолиты X и Y в Na-форме, могут привести к агрегации частиц кобальта, что может осложнить их восстановление водородом при температурах ниже 500 °C. Интересно также отметить, что авторы [329], исследовавшие биметаллический катализатор PtCo, нанесенный на  $Al_2O_3$ , предположили возможность образования структур типа Na–O–Al при промотировании натрием. Эта структура, по их мнению, препятствует образованию поверхностных кобальтовых шпинелей и облегчает восстановление оксида до металлического кобальта.

Таким образом, в настоящее время применение цеолитов в качестве компонентов кобальтовых катализаторов СФТ представляет практический и научный интерес. Следует отметить, что исследования в этой области направлены не только на оптимизацию состава каталитической системы и способа ее получения, но и на более полное использования всех свойств цеолита: структуры, адсорбционных свойств, избирательности, кислотности, способности адсорбировать воду из ее смесей с углеводородами (гидрофильности/гидрофобности). Последнее — наиболее актуально для катализаторов синтеза Фишера–Тропша, одним из основных продуктов которого является вода, которая может

служить причиной деактивации кобальтового катализатора. Использование скелетного кобальта в катализаторе, приготовленном методом смешения позволит избежать негативного влияния воды синтеза благодаря большему, по сравнению с традиционным пропиточным катализатором, расстоянию между центрами активного металла и цеолита.

Целью настоящей диссертации является исследование поведения в синтезе Фишера–Тропша кобальтовых катализаторов, содержащих катионные формы цеолитов различного типа, а также изучения влияния отношения цеолитов к воде (их гидрофильности/гидрофобности) на основные показатели синтеза и состав продуктов реакции, в том числе синтетической нефти.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Методика приготовления композитных цеолитсодержащих кобальтовых катализаторов

Все катализаторы содержали 20 мас. % кобальта.

Композитные катализаторы различались методами приготовления. Состав катализаторов по приготовлению приведен в таблице 9. Образцы Co/KA, Co/CaA, Co/NaX, Co/HY6, Co/HY30 и Co/HB были приготовлены методом пропитки экструдированного носителя. Образцы Co-KA, Co-CaA, Co-NaX, Co-HY6, Co-HY30 и Co-HB были приготовлены методом влажного смешения мелкодисперсных компонентов катализатора с последующей экструзией полученной пасты.

Таблица 9. Состав катализаторов по приготовлению

	Название	Цеолит	Si/Al	Способ	Состав катализатора, мас. %			
					Кобальт	Цеолит	Al метал.	Связующее
1	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	Пропитка	20	–	40	Ост.
2	Co/KA	KA	1					
3	Co/CaA	CaA	1					
4	Co/NaX	NaX	2					
5	Co/HY6	HY	6					
6	Co/HY30	HY	30					
7	Co/HB	HB	19					
8	Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	Смешение	20	–	50	Ост.
9	Co-KA	KA	1					
10	Co-CaA	CaA	1					
11	Co-NaX	NaX	2					
12	Co-HY6	HY	6					
13	Co-HY30	HY	30					
14	Co-HB	HB	19					

В качестве катализаторов сравнения были приготовлены образцы, не содержащие цеолитов: Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 9).

#### 2.1.1 Приготовление композитных катализаторов методом пропитки

Катализаторы были приготовлены двухстадийной пропиткой композитных носителей 75 % водным раствором нитрата кобальта.

Композитные носители готовили поэтапно:

1 этап — приготовление связующего.

В стеклянном стакане готовили раствор из азотной кислоты 0,45 мл  $\text{HNO}_3$  (64%) и 7 мл дистиллированной воды (в зависимости от условий окружающей среды количество воды могло изменяться). В фарфоровой чашке тщательно перемешивали 2 г бемита и 1 г цеолита и приливали полученный раствор кислоты. Получившуюся смесь перемешивали до образования однородной гелеобразной массы.

2 этап — подготовка алюминиевых порошков. Одновременно с этапом 2 в отдельной емкости взвешивали 4 г порошка металлического алюминия. К полученной смеси приливали 1,13 г ТЭГ и 2,25 г этилового спирта (строго в таком порядке). Аккуратно, без приложения силы, перемешивали так, чтобы алюминий равномерно смочился смесью спирта и ТЭГ.

3 этап — приготовление композиции катализатора (пасты). К полученной на этапе 2 смеси добавляли подготовленную на этапе 3 смесь алюминиевых порошков и тщательно перемешивали до получения однородной консистенции мягкого и пластичного теста.

4 этап — формовка. Пасту перемещали в экструдер и продавливали через фильеру с диаметром отверстия 2,5 мм на подносы. Экструдаты на подносах размещали так, чтобы доступ воздуха не был затруднен, и выдерживали на воздухе не менее 15 ч.

5 этап — сушка и прокаливание катализатора. Выдержанные на воздухе экструдаты прокаливали в муфельной печи в следующем режиме:

нагрев до 60°C	—	20 мин;
изотерма 60°C	—	120 мин;
нагрев до 80°C	—	20 мин;
изотерма 80°C	—	120 мин;
нагрев до 110°C	—	20 мин;
изотерма 110°C	—	120 мин;
нагрев до 220°C	—	480 мин;
изотерма 220°C	—	120 мин;
нагрев до 300°C	—	180 мин;
изотерма 300°C	—	60 мин;
нагрев до 450°C	—	30 мин;
изотерма 450°C	—	240 мин.

Экструдаты охлаждали до комнатной температуры, выгружали из муфельной печи и измельчали до размеров 2,5×2–3 мм.

Расчет количества компонентов для приготовления раствора нитрата кобальта проводили следующим образом:

Количество кобальта, необходимое для получения катализатора, содержащего 20% мас. кобальта, в расчете на 10 г полученного носителя:

10 г носителя составляют 80%

$x$  г Co составляют 20%,

где  $x$  — масса Co, г.

Общее количество нитрата кобальта  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :

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,

где  $y$  — общее количество  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , г.

Таким образом, для приготовления катализатора, содержащего 20% мас. Co в две пропитки, масса нитрата кобальта для каждого этапа составляет:  $12,3/2 = 6,15$  г.

Объем раствора нитрата кобальта для одной пропитки рассчитывали из сорбционной емкости носителя, определенной по воде:

0,65 мл на 1 г носителя

$z$  мл на 10 г носителя

Таким образом, объем раствора нитрата кобальта, вводимого в одну пропитку, составляет 6,5 мл.

На технических весах в стеклянном термостойком стакане взвешивали 6,15 г  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , затем добавляли дистиллированную воду до получения 6,5 мл раствора и тщательно перемешивали до полного растворения соли при 40–50°C.

В фарфоровую чашу на 250 мл насыпали 10 г носителя и быстро приливали полученный раствор. Выдерживали при помешивании в течение 20–30 мин и высушивали при постоянном перемешивании на водяной бане при 80°C в течение 15–30 мин.

Далее катализатор помещали в проточный кварцевый реактор, снабженный сеткой и карманом для термопары. Реактор помещали в электрическую печь и присоединяли к водоструйному насосу (скорость воздуха ~100 мл/мин). Прокаливание проводили при температуре 250°C в течение 1 ч (подъем температуры осуществляли со скоростью 4°C/мин). После прокаливания катализатор охлаждали до комнатной температуры и выгружали в фарфоровую чашу для проведения второй пропитки.

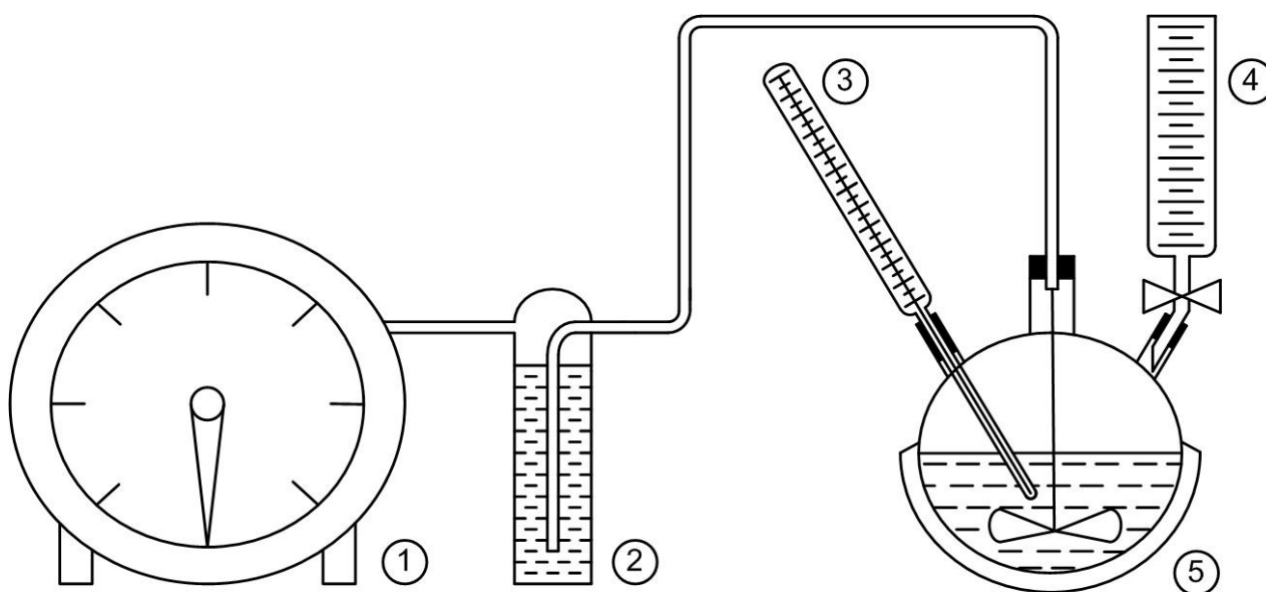
Вторую пропитку и заключительное прокаливание проводили аналогично первой пропитке и промежуточному прокаливанию.



## 2.1.2 Приготовление композитных катализаторов методом влажного смешения компонентов

Методика получения скелетного кобальта, использованного для приготовления композитных катализаторов методом влажного смешения, исследуемых в данной работе, была разработана в Технологическом институте сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ) сотрудниками научного отдела «Новых химических технологий и наноматериалов» [168]. Данная методика основана на методах, изложенных в следующих литературных источниках [330–331]. Скелетный кобальт был получен выщелачиванием кобальт-алюминиевого сплава  $\text{Co}_2\text{Al}_9$  (Johnson Matthey).

Уравнение реакции выщелачивания:



**Рисунок 10. Схема лабораторной установки выщелачивания сплава  $\text{Co}_2\text{Al}_9$  [168]**

1 — барабанный газовый счетчик; 2 — колба Дрекслея; 3 — термометр; 4 — капельная воронка с водным раствором  $\text{KOH}$ ; 5 — термостатируемая колба

Выщелачивание проводили в трёхгорлой колбе объёмом 1 л (рис. 10) [168]. Колба была снабжена термометром, капельной воронкой для подачи щелочного раствора и отводом водорода на барабанный газовый счётчик для измерения количества выделившегося водорода. Барабанный газовый счётчик был соединён с трёхгорлой колбой через колбу Дрекслея для стабилизации давления и потока водорода. Выщелачивание проводили при  $0\text{--}4^\circ\text{C}$ . Поддержание температуры обеспечивали охлаждением реакционного объёма ледяной баней. Образец был равномерно распределён в 0,5 л дистиллированной воды за счёт интенсивного

перемешивания магнитной мешалкой. Для выщелачивания применяли 4,5 М водный раствор КОН. С целью предотвращения чрезмерно бурного протекания реакции, количество добавляемого в реакционный объём раствора дозировали по 0,25 мл. Выщелачивание проводили до окончания выделения  $H_2$ , объём которого соответствовал максимальному удалению алюминия из сплава.

По окончании выщелачивания образец декантировали из раствора и очищали от бемита многократно обработкой исходным раствором КОН до визуально прозрачного раствора. Остатки щёлочи удаляли с помощью 0,5 М раствора  $HNO_3$  до нейтральной среды по лакмусовой бумажке. Затем воду сливали, и образец сушили под вакуумом до прекращения конденсации воды в азотной ловушке.

Пассивацию полученного скелетного кобальта проводили в кварцевом реакторе, снабженном карманом для термопары, смесью 2 об.%  $O_2$  в гелии. Расход газов на выходе из реактора с загруженным препаратом выставляли по пенному расходомеру. Реактор помещали в кварцевую печь. Температуру контролировали по показаниям датчика, присоединенного к термопаре. В токе газовой смеси образец нагревали до  $300^\circ C$  со скоростью  $4,5^\circ C/мин$  и выдерживали 2,5 часа.

Готовый скелетный кобальт представлял собой непирофорный слегка блестящий чёрный порошок, реагирующий на магнитное поле. Содержание металлической части составляло ~83 мас.%.

Катализаторы на основе скелетного кобальта готовили поэтапно аналогично пропиточным катализаторам. С тем отличием, что между этапами 1 и 2, описанными в Главе 2.1.1, в чашу со связующим добавляли 2 г скелетного кобальта и тщательно перемешивали до образования однородной массы. Полученную пасту экструдировали (этап 4), прокаливали в муфельной печи (этап 5) и, далее, экструдаты охлаждали до комнатной температуры и измельчали до размеров  $2,5 \times 2-3$  мм.

### **2.1.3 Методика катионирования и декатионирования цеолитов**

В работе также были приготовлены цеолиты с разным содержанием катионов К для дополнительных исследований. Для получения цеолитов КНВ и НКА использовали следующие методики катионирования и декатионирования цеолитов НВ и КА соответственно.

#### Методика катионирования цеолита НВ:

Исходные компоненты:

Цеолит НВ	15 г
0,1 н $KNO_3$	150 мл

В 150 мл 0,1н раствора  $KNO_3$  добавляли 15 г цеолита НВ и перемешивали с помощью магнитной мешалки без нагрева в течение 2 часов, после чего выдерживали при комнатной температуре не менее 12 часов. Затем полученный раствор отмывали на воронке Бюхнера до нейтрального значения рН и высушивали при 120 °С в течении двух часов.

Методика декатионирования цеолита КА

Исходные компоненты:

Цеолит КА                    15 г  
 0,5н  $NH_4NO_3$             300 мл

В течение 2 ч цеолит КА выдерживали в сушильном шкафу при 120 °С. Затем в 0,5н раствор  $NH_4NO_3$  добавляли цеолит КА и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 5 часов при температуре 60–70 °С После чего выдерживали ночь, а затем отмывали до нейтрального значения рН горячей дистиллированной водой на воронке Бюхнера. Далее прокаливали полученный цеолит в следующем режиме:

- нагрев до 120°С — 2ч
- изотерма 120°С — 1ч
- нагрев до 220°С — 2ч
- изотерма 220°С — 1ч
- нагрев до 550°С — 2ч
- изотерма 550°С — 4ч

Всю процедуру повторяли три раза.

Содержание К в образцах Со-НВ, Со-КНВ, Со-НКА и Со-КА было определено методом атомно-абсорбционной спектрометрии в испытательном центре «ЦНИИТМАШ–АНАЛИТИКА–ПРОЧНОСТЬ» (табл. 10).

**Таблица 10. Содержание [К] в цеолитах типа В и А**

	Тип цеолита	[К] в цеолите, %
Со-НВ	ВЕА	<0,001
Со-КНВ		1,2
Со-НКА	А	3,3
Со-КА		6,8

## 2.2 Изучение структурных параметров пористых систем адсорбционным методом

Для анализа удельной поверхности нанопористых материалов (размеры пор от 0,4 до 500 нм) обычно используются сорбционные волюметрические анализаторы. Суть метода заключается в анализе сорбции газа твердым телом при постоянной криогенной температуре и постепенном повышении давления. Поверхность исследуемого вещества предварительно очищается путем нагрева в условиях вакуума либо путем продувки в динамической газовой атмосфере при соответствующих температурах. После очистки в ячейку с образцом подается небольшое количество газа-адсорбата, молекулы которого конденсируются на поверхности образца, постепенно образуя монослой. По количеству газа, ушедшего на образование монослоя, зная поперечное сечение его молекул и массу образца, можно судить о величине удельной поверхности исследуемого материала. Обычно используется теория Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ). При дальнейшем постепенном увеличении давления газа поверхность продолжает покрываться молекулами адсорбата; происходит постепенное заполнение пор сконденсированным газом. При низких давлениях заполняются самые мельчайшие поры, при повышении давления заполняются все более крупные поры. При давлении, равном давлению насыщения этого газа, происходит полное заполнение всех пор материала. Таким образом, зная зависимость объема сорбированного газа от давления, можно судить об объеме пор и распределении пор по размерам в исследуемом материале.

Метод БЭТ является наиболее часто применяемым методом для определения площади поверхности пористого твердого тела и подразумевает использование уравнения:

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{(C-1)p/p_0}{a_m C} \quad (12)$$

где  $p/p_0$  — отношение давления в системе к давлению конденсации,  $a$  — величина адсорбции,  $a_m$  — объем монослоя на поверхности адсорбента,  $C$  — отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации.

Для определения площади поверхности получают экспериментальную зависимость адсорбции  $a$  от давления  $p/p_0$  при постоянной температуре (изотерма адсорбции инертного газа), после чего по уравнению (12) вычисляют величину  $a_m$  и, затем, число молекул в монослое. Зная площадку, занимаемую одной молекулой, можно рассчитать суммарную площадь поверхности адсорбента любой формы и пористости. Принято считать, что метод БЭТ можно использовать для определения площади поверхности с точностью 5–10% в интервале значений

относительного давления  $p/p_0 = 0,05-0,35$ . Для более детального анализа пористой структуры твердого тела (вычисление доли пор различного диаметра в общей пористой структуре) по изотермам адсорбции используют дополнительные расчетные модели.

Структурные параметры (объем мезопор, удельная поверхность) пористой структуры катализаторов определяли по низкотемпературной сорбции азота на установке NOVWin (Quantachrome Instruments) с использованием для обчёта результатов фирменных программных продуктов.

Объем макропор катализатора определяли измерением влагоемкости гранул следующим образом:

Навеску массой не менее 2 г просушивали в сушильном шкафу при 110 °С в течение 4-х часов. После просушки размещали пробу в эксикаторе с хлористым кальцием и охлаждали до комнатной температуры.

Навеску в бюксе заливали дистиллированной водой комнатной температуры объемом не менее 3–4 объемов навески. Выдерживали 10 минут, периодически помешивая содержимое бюкса. Если после 10 минут визуально было видно выходящий из пор вещества воздух, то выдерживали навеску под слоем жидкости еще 10 минут до полного прекращения выхода пузырьков. Далее жидкость сливали, стряхивая остатки жидкости из бюкса на фильтровальную бумагу. Бюкс с влажной навеской взвешивали, и рассчитывали влагоемкость по формуле:

$$\frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (13),$$

где

$m_1$  – масса сухой навески

$m_2$  – масса влажной навески

$m_2 - m_1$  – количество поглощенной жидкости, г

Влагоемкость выражали в см<sup>3</sup>/г, принимая плотность воды при комнатной температуре равной 0,9971 г/см<sup>3</sup>.

## 2.3 Определение прочности образцов

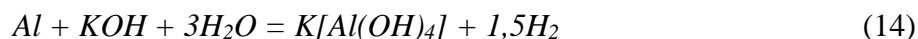
Статистическая прочность гранул (радиальная при горизонтальном положении гранулы и осевая — при вертикальном) определяется усилием разрушения гранул при сжатии между двумя параллельными плоскостями. При испытаниях единичных гранул за показатель прочности образца принимают среднее значение разрушающей нагрузки, вычисленное на основании достаточного количества испытаний. Для исследования механических свойств гранулированных катализаторов методом раздавливания между двумя параллельными плоскостями используют различные виды прессов.

Прочность гранул на раздавливание (под этим термином в катализаторной отрасли подразумевают усилие раздавливания) была измерена на приборе Vollstadt Diamant Diatest-S. Определяли усилие (Ньютон или килограмм-сила на гранулу катализатора), необходимое для радиального раздавливания отдельных гранул. Результат получали как усредненное значение не менее, чем 6 тестов на раздавливание.

Прибор снабжен специальной пневматической системой, полностью исключаящей участие экспериментатора в процессе создания нагрузки на гранулы и позволяющей регулировать скорость нарастания нагрузки. При работе на приборе хорошо воспроизводятся условия испытания.

## 2.4 Методика определения содержания металлического алюминия

Катализаторы, приготовленные в данной работе, в качестве теплопроводящего компонента содержали теплопроводящий компонент — металлический алюминий. Его содержание в катализаторе до и после испытаний в синтезе Фишера–Тропша определяли волюметрически по методике ГОСТ 5494-95. Она основана на измерении объёма водорода, выделившегося в результате реакции металлического алюминия с водным раствором щелочи. В данной работе для выщелачивания использовали 0,1 М раствор КОН. Растворение алюминия протекает по следующей реакции [333]:



Массовую долю металлического алюминия в образце рассчитывали по формуле:

$$\omega(Al) = \frac{V(H_2)}{V_m} \cdot \frac{2}{3} \cdot M(Al) \cdot 100, \quad (15)$$

где  $\omega(Al)$  — содержание металлического алюминия в образце, масс. %;

$V(H_2)$  — объём выделившегося водорода, л;

$V_m$  — мольный объём газа, л/моль;

$m(\text{обр})$  — масса анализируемого образца, г.

## 2.5 Методика проведения синтеза Фишера–Тропша

В трубчатый реактор (PCY) длиной 200 мм, с внутренним диаметром 10 мм, снабженный карманами для термопар, загружали 2,5 мл образца исследуемого катализатора.

На рисунке 11 приведена схема лабораторной установки. Все реакторы, аппараты, трубопроводы и запорная арматура выполнены из нержавеющей стали.

Поддержание температуры реакции осуществляли за счет принудительной циркуляции воды под давлением в рубашке реактора. В рубашку реактора (PCY) насосом (H) нагнетали дистиллированную воду из емкости. Между насосом (H) и реактором (PCY) установлен подогреватель воды (ПВ). Давление воды создавалось насосом и поддерживалось с помощью клапана (КР3) азотом, находящимся в газовой подушке реверсной емкости (EP). Это позволяет поддерживать заданную температуру реакции в процессе всего синтеза. Азот подавался из баллона через шаровой кран (КШ1) и клапан (КР1). Давление азота контролировали по показаниям манометра (M2), а воды — датчика-измерителя (ИД3).

Давление воды поддерживали около давления кипения при заданной температуре реакции. Перед поступлением в рубашку реактора воду подогревали в водоподогревателе (ПВ), управление температурой воды осуществляли при помощи наружного нагревателя реактора. Такое решение обеспечивало эффективный отвод тепла спокойно протекающей реакции за счет теплоемкости циркулирующей воды. При превышении заданной температуры жидкая фаза вскипала, и поглощенное тепло отводилось потоком теплоносителя — паро-жидкостной смесью, что обеспечивало самоподдержание заданного режима при условии постоянного давления в пароводяном контуре.

Синтез-газ с мольным соотношением  $H_2/CO = 2$  подавали из баллона через шаровой кран КШ3 и редукционный клапан (КР2) в реактор (PCY) (рис. 11). Скорость газа регулировали при помощи регулятора массового расхода (ИРР), давление газа контролировали по показаниям манометра M1 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 (XC1), охлаждаемый водопроводной водой до  $20^\circ C$ . Сконденсировавшиеся в холодильнике жидкие продукты синтеза раз в день сливали через игольчатый кран (КИ). Непрореагировавшие газы, не сконденсировавшиеся в холодильнике-сепараторе (XC1), отправляли на сброс в вытяжную вентиляцию. Скорость газа дополнительно контролировали пенным расходомером. В ходе синтеза отбирали газовые пробы для хроматографического анализа.

### **2.5.1 Активация**

Перед синтезом Фишера–Тропша образцы восстанавливали в токе водорода (объемная скорость —  $3000 \text{ ч}^{-1}$ ) при  $400^\circ C$  и  $0,1 \text{ МПа}$  в течение 1 ч. Водород в реактор (PCY) подавали из баллона, через шаровой кран КШ2 и редукционный клапан (КР2). Скорость газа регулировали при помощи регулятора массового расхода (ИРР). Температуру регулировали и контролировали при помощи измерителя-регулятора (ИРТ).

### **2.5.2 Разработка**

Все катализаторы разрабатывали в токе синтез-газа при объемной скорости  $1000 \text{ ч}^{-1}$  [170, 334–335]. Синтез газ — смесь CO и  $\text{H}_2$  в мольном соотношении  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$  — содержала 5 мол. %  $\text{N}_2$  в качестве метки для определения расхода газа на выходе из реактора. Температуру поднимали со 170 до, в зависимости от образца, 225–250°C на 3–10°C каждые 6 ч. Критерием окончания процесса разработки катализатора, т.е. достижения оптимальных условий синтеза для данного образца при  $1000 \text{ ч}^{-1}$ , служили селективность образования углеводородов не ниже 50 % при конверсии не менее 60 %.

### **2.5.3 Оптимизация**

После достижения оптимальных условий синтеза при нагрузке синтез-газа  $1000 \text{ ч}^{-1}$  оптимизировали условия синтеза (температуру и скорость газа) для получения наибольшей производительности при более высоких скоростях CO и  $\text{H}_2$ . Для этого поднимали объемную скорость синтез-газа до  $6000 \text{ ч}^{-1}$  с шагом  $1000 \text{ ч}^{-1}$ . При необходимости корректировали температуру синтеза, поднимая ее с шагом 3–5 °C/день.



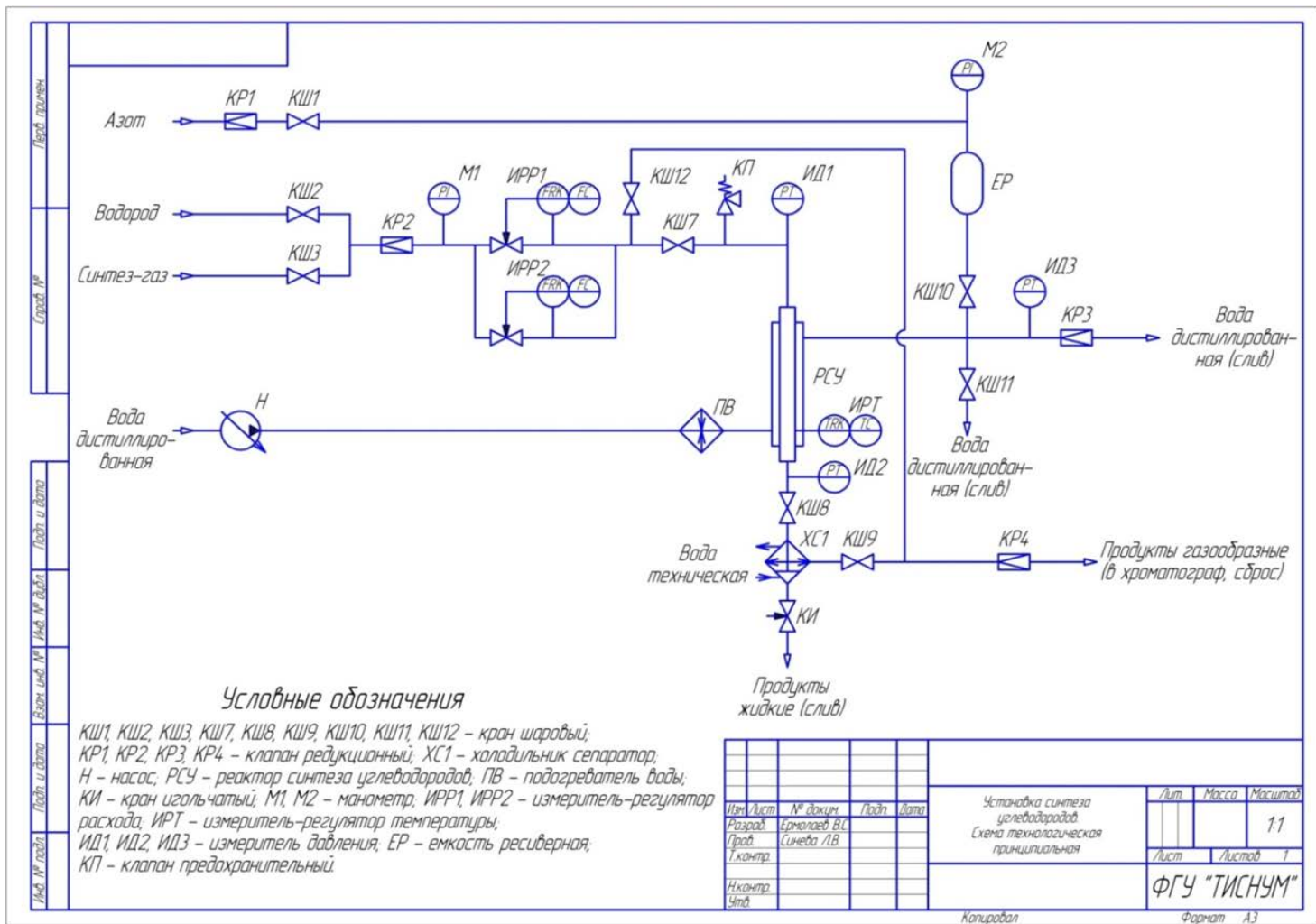


Рисунок 11. Схема лабораторной установки синтеза углеводов из CO и H<sub>2</sub>.

## 2.6 Методика проведения хроматографического анализа реагентов и газообразных продуктов синтеза Фишера–Тропша

Анализ исходной смеси ( $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$ ) и газообразных продуктов синтеза Фишера–Тропша ( $\text{CO}_2$  и углеводороды  $\text{C}_1\text{--C}_4$ ) проводили методом газо-адсорбционной хроматографии на приборе «Кристалл-Люкс 4000М».

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

Типичные хроматограммы, характеризующие состав анализируемых газовых смесей, приведены на рисунках 12 а) и б).

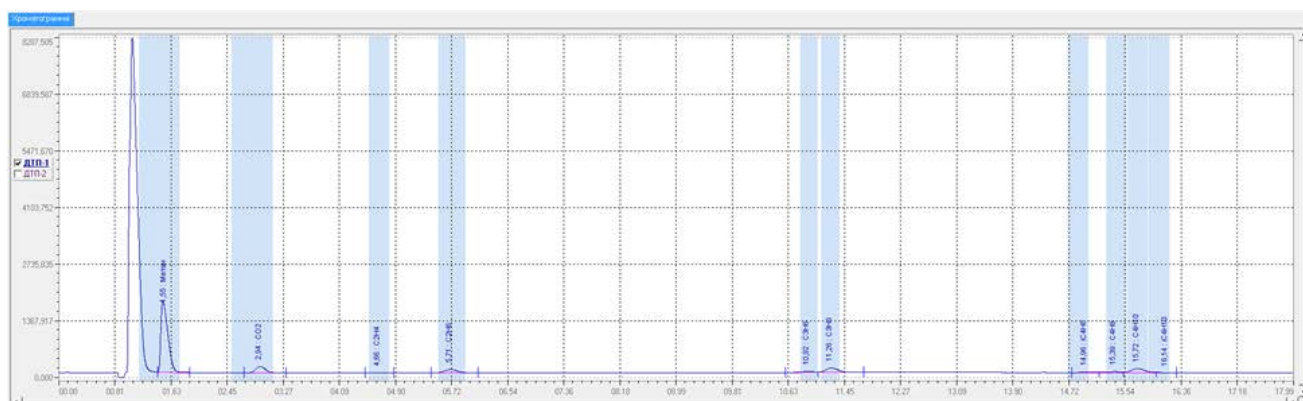


Рисунок 12 а). Пример хроматограммы, полученной на колонке с HayeSep

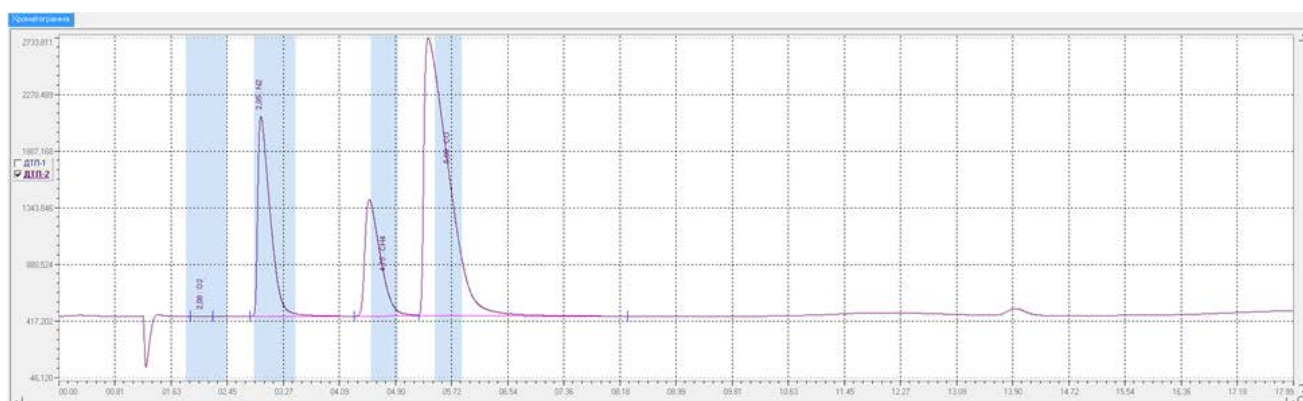


Рисунок 12 б). Пример хроматограммы, полученной на колонке с молекулярными ситами СаА

## 2.7 Методика анализа углеводородов C<sub>5+</sub>

При проведении синтеза Фишера–Тропша в присутствии Со-катализаторов образуются углеводороды C<sub>5+</sub>, причем как олефины, так и парафины. Состав углеводородов C<sub>5</sub>–C<sub>29</sub> определяли газожидкостным методом на хроматографе “Кристалл-Люкс 4000М”. Детектор — ПИД. Газ-носитель — гелий (скорость — 40 мл/мин). Для разделения углеводородов C<sub>5+</sub> применяли хроматографическую капиллярную колонку длиной 50 м, неподвижная фаза — DB-Petro. Режим анализа — температурно-программированный (50–270°C, скорость нагрева — 4°C/мин).

Типичная хроматограмма, описывающая состав углеводородов C<sub>5</sub>–C<sub>29</sub>, приведена на рисунке 13.

На основании результатов анализа определяли групповой и фракционный состав жидких углеводородов и ряд расчетных показателей (цетановое число, плотность, температура помутнения и т.п.).

Пример результатов обработки данных анализа (состав жидких углеводородов, цетановое число) и молекулярно-массовое распределение изо-, нормальных парафинов и нормальных олефинов приведены на рисунке 14.

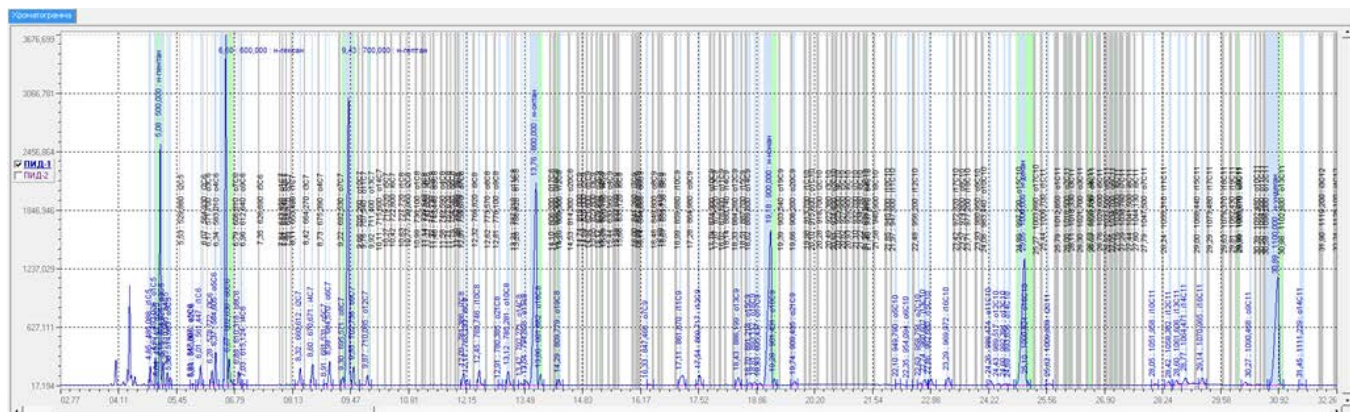


Рисунок 13. Часть типичной хроматограммы углеводородов C<sub>5</sub>–C<sub>29</sub>

	n-alkanes	i-alkanes	n-alkenes
C5	3.81865 %	0.25528 %	1.1417 %
C6	6.91633 %	0.665776 %	1.52463 %
C7	8.87391 %	0.870156 %	1.48207 %
C8	8.72025 %	0.928633 %	1.08396 %
C9	7.97493 %	0.870761 %	0.861507 %
C10	7.10942 %	0.687612 %	0.694068 %
C11	6.24855 %	1.04275 %	0.279687 %
C12	5.35227 %	0.648453 %	0.222319 %
C13	4.53132 %	0.588468 %	0.086126 %
C14	3.74471 %	0.469568 %	0 %
C15	3.33012 %	0.441552 %	0 %
C16	2.8268 %	0.394244 %	0 %
C17	2.45931 %	0.342748 %	0 %
C18	2.16869 %	0.311892 %	0 %
C19	1.89351 %	0.266813 %	0 %
C20	1.67322 %	0.245214 %	0 %
C21	1.42678 %	0.144863 %	0 %
C22	1.21897 %	0.094269 %	0 %
C23	0.952013 %	0 %	0 %
C24	0.810284 %	0 %	0 %
C25	0.808499 %	0 %	0 %
C26	0.396325 %	0 %	0 %
C27	0.252942 %	0 %	0 %
C28	0.143248 %	0 %	0 %
C29	0 %	0 %	0 %
I	83.454 %	9.2999 %	7.23607 %

Liquid Fraction			
Fraction n-alkanes	i-alkanes	alkenes	
C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	43.4 %	4.3 %	47.7 %
C <sub>11</sub> -C <sub>16</sub>	30.7 %	4.2 %	34.9 %
> C <sub>16</sub>	9.4 %	0.8 %	10.1 %
Σ	83.5 %	9.3 %	92.8 %

Fraction n-alkenes in i			
C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	10.1	54.4 %	
C <sub>11</sub> -C <sub>16</sub>	0.5 %	7.2	35.4 %
> C <sub>16</sub>	-0.0 %	12.5	10.1 %
Σ	7.2 %	9.0	100.0 %

- Mean Molar Boiling Temperature: 150.704 °C
- Mean Volumetric Boiling Temperature: 174.186 °C
- Mean Boiling Temperature: 162.445 °C
- Specific Gravity: 0.713619
- Cloud Point Temperature: -64.4694 °C
- Cetane Index: 63.9319

Gasoline Fraction

- n-Alkanes Octane Number: 7.04277
- i-Alkanes Octane Number: 22.3233
- n-Alkanes Octane Number: 61.5341
- Mean Octane Number: 15.1951

Diesel Fraction

- Mean Molar Boiling Temperature: 218.45 °C
- Mean Volumetric Boiling Temperature: 224.062 °C
- Mean Boiling Temperature: 221.256 °C
- Specific Gravity: 0.738134
- Cloud Point Temperature: -32.3264 °C
- Cetane Index: 78.3169

Molecular Mass Distribution

- n-Alkanes alpha: 0.813047, R<sup>2</sup> = 0.998441
- i-Alkanes alpha: 0.810997, R<sup>2</sup> = 0.996574
- n-Alkanes alpha: 0.486385, R<sup>2</sup> = 0.988176

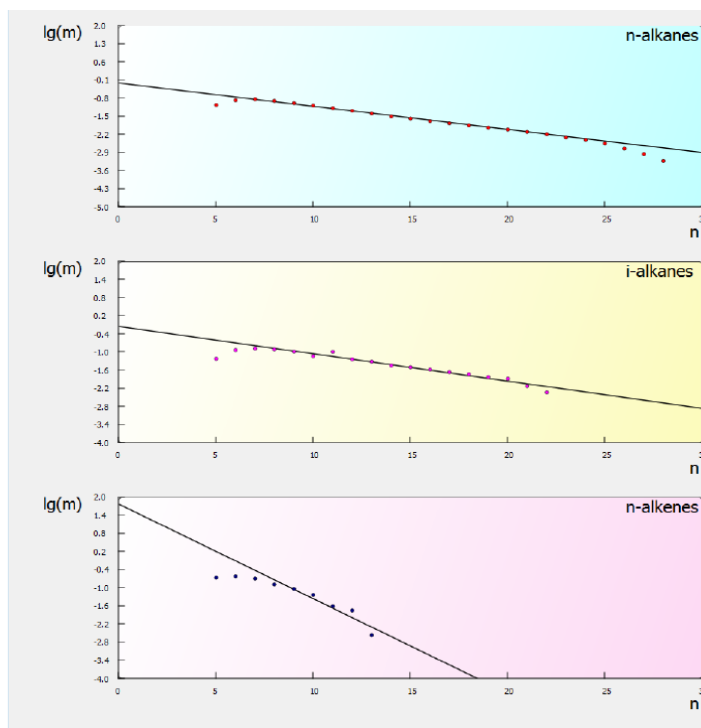


Рисунок 14. Результаты обработки хроматограммы

## 2.8 Методика проведения экспериментов по исследованию превращений синтетической нефти на цеолитах

Исследование превращений синтетических углеводородов проводили в реакторе проточного типа в среде инертного газа при атмосферном давлении и скорости газа  $2000 \text{ ч}^{-1}$ . В реактор с внутренним диаметром 10 мм в количестве 1 мл загружались порошковые цеолиты CaA, NaX, HY30 и HB, разбавленные кварцем (фракция 1–3 мм) в отношении цеолит/кварц = 1/3. Цеолиты были активированы в токе водорода при  $400 \text{ °C}$  и скорости газа  $3000 \text{ ч}^{-1}$ .

Дозирование синтетических углеводородов осуществляли при помощи шприца со скоростью 1 мл в час при температуре  $250 \text{ °C}$ . Для исследования превращений синтетической нефти использовали углеводороды следующего группового и фракционного составов (мас. %): олефины  $C_{5+}$  — 6, парафины  $C_{5+}$  линейные — 82 — и разветвленные — 11;  $C_5$ – $C_{10}$  — 53,  $C_5$ – $C_{10}$  — 37 и  $C_{19+}$  — 10, расчетная плотность —  $0,715 \text{ г/мл}$ .

Полученные продукты собирали из холодильника-сепаратора, охлаждаемого проточной водой, в отдельные емкости для последующего их анализа. Анализ исходной смеси He и 5 %  $N_2$  (внутренний стандарт) и газообразных продуктов синтеза ( $CO_2$  и углеводороды  $C_1$ – $C_4$ ) проводили методом газо-адсорбционной хроматографии на приборе «Кристалл-Люкс 4000М» как описано в Главе 2.6. Состав углеводородов  $C_5$ – $C_{29}$  определяли газожидкостным методом на хроматографе «Кристалл-Люкс 4000М» как описано в Главе 2.7.

## 2.9 Основные показатели СФТ и экспериментов по исследованию превращений синтетической нефти на цеолитах

Конверсия СО ( $K_{CO}$ ), % — доля прореагировавшего СО от пропущенного: рассчитано из разницы между количеством СО (г), поданным в реактор и количеством СО (г), содержащемся в отходящем газе.

Конверсия синтетической нефти, % — доля прореагировавших углеводородов  $C_{5+}$  от исходных: рассчитано из разницы между количеством углеводородов  $C_{5+}$  (г), поданных в реактор и количеством углеводородов  $C_{5+}$  (г), собранных из холодильника-сепаратора.

Выход углеводородов  $C_{5+}$ , г/м<sup>3</sup> — количество (г) жидких углеводородов, образовавшихся из 1 м<sup>3</sup> пропущенного газа, приведенного к нормальным условиям (273К, 760 мм рт. ст.)

Селективность образования углеводородов  $C_{5+}$ , мол. % — доля атомов углерода прореагировавшего СО, пошедшая на образование углеводородов  $C_{5+}$ .

Селективность образования метана, мол. % — доля атомов углерода прореагировавшего СО, пошедшая на образование метана.

Селективность образования газообразных насыщенных/ненасыщенных углеводородов, мол. % — доля атомов углерода прореагировавшего СО, пошедшая на образование газообразных углеводородов  $C_2-C_4 / C_2=C_4$ .

Селективность образования диоксида углерода, мол. % — доля атомов углерода прореагировавшего СО, пошедшая на образование  $CO_2$ .

Производительность катализатора г/(м<sup>3</sup>·ч) — количество (г) жидких углеводородов, образовавшихся из пропущенного газа в единицу времени (ч) на единицу объема катализатора (м<sup>3</sup>).

Удельная активность (А), мкмоль СО/(гСО·с) — количество (моль) прореагировавшего СО на 1г СО в секунду.

Изменение фракционного состава:  $\Delta C_i-C_j$ , мас. % — изменение содержания фракции  $C_i-C_j$  в синтетической нефти:  $\Delta C_i-C_j = (C_i-C_j)_{образ.} - (C_i-C_j)_{исх.}$

Изменение группового состава:  $\Delta C_nH_{2n+2}$ , мас. % — изменение содержания n-парафинов в синтетической нефти:  $\Delta C_nH_{2n+2} = (\Delta C_nH_{2n+2})_{образ.} - (\Delta C_nH_{2n+2})_{исх.}$

Изменение группового состава:  $\Delta iC_nH_{2n+2}$ , мас. % — изменение содержания изопарафинов в синтетической нефти:  $\Delta iC_nH_{2n+2} = (\Delta iC_nH_{2n+2})_{образ.} - (\Delta iC_nH_{2n+2})_{исх.}$

Изменение группового состава:  $\Delta C_nH_{2n}$ , мас. % — изменение содержания олефинов в синтетической нефти:  $\Delta C_nH_{2n} = (\Delta C_nH_{2n})_{образ.} - (\Delta C_nH_{2n})_{исх.}$

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1 Влияние способа введения кобальта в состав катализатора

##### 3.1.1 Физико-химические исследования образцов

Природа цеолитов

Для приготовления кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша в этой работе были использованы цеолиты А (LTA), X и Y (FAU) и Бета (BEA) в катионной и H-формах. Ниже будут представлены результаты физико-химических исследований катализаторов на основе данных цеолитов. При анализе этих результатов были использованы литературные и паспортные данные, приведенные в таблице 11. Все цеолиты обладают трехмерной системой каналов. При этом имеются отличия в модуле (отношении Si/Al) и способности сорбировать воду из ее смесей с углеводородами. Так, цеолиты типа FAU (X, Y) и LTA (A) с модулем (Si/Al) меньше 2 принято относить к гидрофильным, а цеолиты типа BEA и FAU с модулем выше 10 — к гидрофобным. Стоит также отметить, что у цеолитов BEA диаметр входных окон мало отличается от размера полостей, а у цеолитов типа X, Y и A размер полостей больше, чем диаметр входных окон.

Таблица 11. Некоторые характеристики исследованных цеолитов

Цеолит	Тип пор [190,336]	Система каналов [190,336]	Si/Al	d входных окон, Å [336]	d полостей, Å [336]	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Способность адсорбировать воду из ее смесей с углеводородами [224–226]
BEA	Крупные	Сквозная	19	6 и 7	7	710	Гидрофобный
FAU	Крупные	Несквозная	2–30	7	11	260–400	Гидрофильный
LTA	Мелкие	Сквозная	1	4	11	60–180	Гидрофильный

Литературные данные по удельной поверхности цеолитов типа А и фожазитов в формах, катионированных щелочными и щелочноземельными металлами, имеют очень большой разброс. Это объясняется тем, что удельная поверхность существенно зависит от метода её определения и от качества сырья, из которого сделан цеолит: количества связующего материала (для гранулированных цеолитов), примененного при его изготовлении, степени его дегидратации и др. Согласно [191, 337] удельная поверхность цеолитов А и фожазитов,

катионированных натрием или кальцием, составляет 60–200 м<sup>2</sup>/г. Удельная поверхность синтетических цеолитов этого типа, полученных в лабораторных условиях, достигает 400 и даже 750 м<sup>2</sup>/г. Катионированные цеолиты промышленного изготовления типа А и X, Y характеризуются удельной поверхностью 60–180 и 260–400 м<sup>2</sup>/г, соответственно.

#### Анализ пористой системы катализаторов

В данном разделе приведены результаты анализа пористой системы гранулированных композитных кобальтовых катализаторов на основе охарактеризованных в таблице 11 цеолитов, в том числе объем пор, распределение по размерам пор и удельная поверхности.

Определение объема пор катализаторов и их удельной поверхности проводилось в диапазоне от 30 до 1000Å (мезопоры). Поскольку все образцы отличаются только типом цеолита, а остальные компоненты одинаковы, можно оценить влияние природы цеолита на вторичную структуру пористой системы (область мезопор). В таблице 12 приведены данные, характеризующие пористую систему исследуемых катализаторов. Очевидно, что объем макропор зависел от методики приготовления катализаторов. Так, для катализаторов, приготовленным методом влажного смешения, объем макропор был больше по сравнению с соответствующим пропиточным катализатором в 1,2–2,4 раза. Объем мезопор (30–1000Å) был также больше для катализаторов, приготовленных методом влажного смешения: в 2–2,5 раза для катализаторов на основе НВ и НУ6 и в 3 раза для катализаторов на основе катионированных цеолитов. Диаметр пор, определяющих объем мезопор катализаторов смешения, также был больше, чем для пропиточных образцов (рис. 15).

Таблица 12. Сорбционные данные

Катализатор	Объем макропор, см <sup>3</sup> /г	Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	Диаметр пор, определяющих объем мезопор, Å	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Пропиточные катализаторы				
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,228	0,138	44	109
Co/КА	0,410	0,071	67	46
Co/СаА	0,631	0,098	37	93
Co/NaX	0,632	0,087	38	75
Co/НУ6	0,479	0,109	37	149
Co/НУ30	0,592	0,197	37	192
Co/НВ	0,427	0,100	59	155
Катализаторы смешения				
Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,552	0,207	76	91
Co-КА	0,573	0,146	48 и 76	76
Co-СаА	0,775	0,277	60 и 121	103
Co-NaX	0,974	0,271	50 и 88	120
Co-НУ6	0,672	0,269	103	115
Co-НУ30	0,650	0,205	76	131
Co-НВ	0,616	0,187	75	108

Наибольший объем макропор пропиточных катализаторов был получен в присутствии катализаторов на основе цеолитов в катионных формах. Объем макропор пропиточных катализаторов увеличивался в 2 раза при введении в катализатор цеолитов КА, НУ6 и НВ и почти в 3 раза — при введении цеолитов СаА, NaX и НУ30. Объем пор диаметром 30–1000 Å снижался при введении всех цеолитов, кроме НУ30 (рис. 15а). Объем пор этих размеров определялся порами близкого диаметра 37–39 Å для всех цеолитсодержащих катализаторов, кроме КА и НВ. Объем мезопор катализатора Co/КА определялся порами диаметром 67 Å, а для катализатора на основе цеолита НВ — порами диаметром 59 Å.

Наибольшим объемом макропор характеризовался катализатор на основе цеолита NaX, приготовленный смешением (рис. 15б). Введение цеолитов КА и НВ методом влажного смешения не привело к значительному изменению объема макропор по сравнению с бесцеолитным аналогом. Введение цеолита NaX в катализатор способствовало увеличению объема макропор в 1,8 раз, а цеолита СаА — в 1,4 раза. Объем мезопор увеличивался в 1,3 раза при введении цеолитов СаА и NaX, а при введении цеолита КА — снижался в 1,4 раза. Объем мезопор катализатора Co-NaX определялся порами диаметром 50 и 88 Å, катализатора Co-КА — 48 Å и 76 Å, а Co-СаА — более крупными (диаметром 60 и 121 Å). Диаметр пор, определяющих объем мезопор катализаторов на основе цеолитов НУ30 и НВ и катализатора сравнения, составил 75–76 Å. Однако введение цеолита НУ30 привело к увеличению объема макропор на 15 % без изменения объема мезопор. Введение цеолита НУ6 привело к увеличению



объема макропор на 18 % и объема мезопор на 23 %. Диаметр пор, определяющий объем мезопор катализатора Co-НУ6, составил 103 Å.

Введение цеолитов в катионных формах: СаА, NaX и КА в пропиточный катализатор привело к снижению его удельной поверхности со 106 м<sup>2</sup>/г до 93, 75 и 44 м<sup>2</sup>/г соответственно. Введение цеолитов НУ6, НВ и НУ30 привело к увеличению удельной поверхности катализаторов на их основе до 149, 155 и 192 м<sup>2</sup>/г, соответственно (табл. 12).

Введение цеолита КА методом влажного смешения в состав катализатора привело к снижению удельной поверхности катализатора на его основе — 76 м<sup>2</sup>/г (табл. 12). Введение остальных цеолитов привело к ее увеличению с 91 м<sup>2</sup>/г до: СаА (103 м<sup>2</sup>/г) ≤ Co-НВ (108 м<sup>2</sup>/г) < Co-НУ6 (115 м<sup>2</sup>/г) ≤ Co-NaX (120 м<sup>2</sup>/г) < Co-НУ30 (131 м<sup>2</sup>/г).

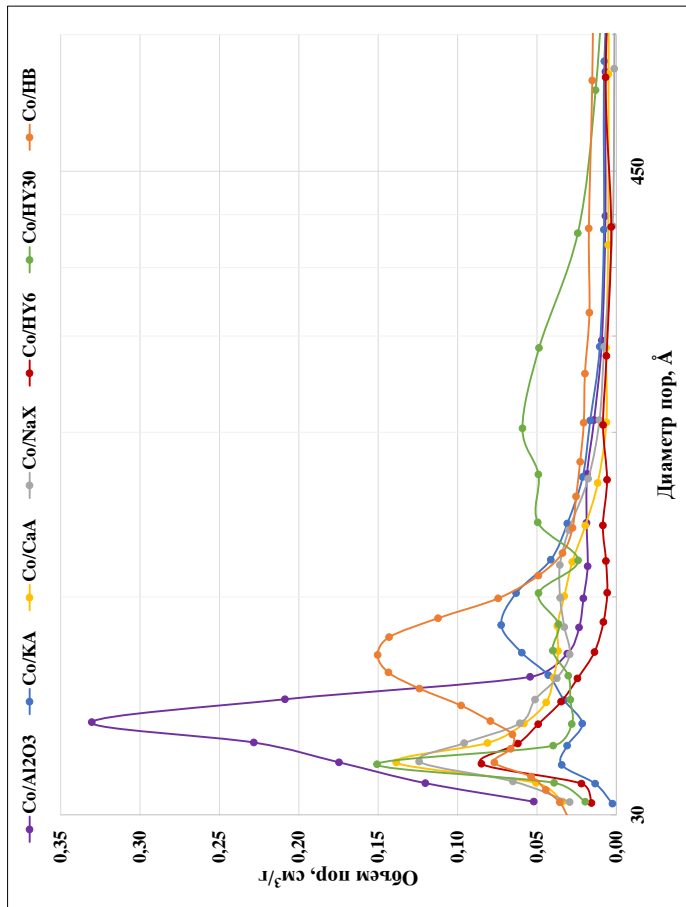
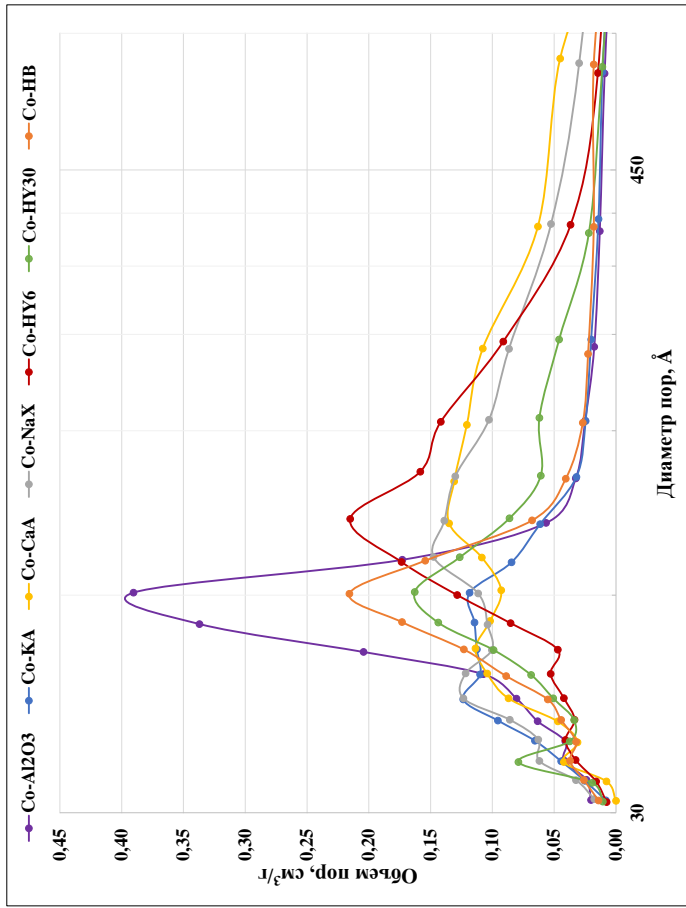


Рисунок 15. Распределение объема пор по размерам

## Определение прочности катализаторов

Прочность гранул является характеристикой катализатора, которая определяет возможность его использования в реакторе с неподвижным слоем катализатора в течение всего времени эксплуатации. В таком реакторе катализатор теряет прочность вследствие изменения температуры, эрозии газовым потоком реагентов, эрозии продуктами синтеза и давления слоя вышележащих гранул.

**Таблица 13. Прочность гранул катализаторов**

Катализатор	Прочность, кг/гранула
Пропиточные катализаторы	
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,2
Co/KA	2,9
Co/CaA	1,7
Co/NaX	1,0
Co/HY6	6,0
Co/HY30	4,6
Co/HB	10,3
Катализаторы смешения	
Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,4
Co-KA	1,8
Co-CaA	0,8
Co-NaX	0,5
Co-HY6	1,8
Co-HY30	2,1
Co-HB	4,0

Прочность на раздавливание катализаторов определяли по методике, описанной в Главе 2.3. Для измерения прочности отбирали по 10 гранул каждого катализатора. Полученные значения усреднялись. В таблице 13 приведены полученные данные.

Катализаторы различались свойствами использованного при приготовлении цеолита и методом введения кобальта. Хорошо видно, что наибольшей прочностью отличались бесцеолитные катализаторы, а также катализаторы на основе цеолитов в H-форме. Катализаторы на основе цеолитов, катионированных щелочными и щелочноземельными металлами, приготовленные методом влажного смешения, были наименее прочными. Вероятно, это объясняется дополнительным связывающим эффектом при введении кобальта пропиткой из 75 %-го водного раствора нитрата кобальта, который имеет рН=2,7.

Из литературного обзора (Глава 1.3) очевидно, что способ приготовления катализатора, включая введение активного металла, оказывает значительное влияние на физико-химические и каталитические свойства катализатора. В данном случае при изменении метода введения Co с пропитки на смешение дополнительно изменяется расстояние между активными центрами, катализирующими образование углеводородов из CO и H<sub>2</sub> и их вторичные превращения, о чем косвенно свидетельствует снижение прочности гранул катализатора (табл. 13).

Свойства цеолитов, на которых протекают вторичные превращения углеводородов СФТ, также оказывают значительное влияние на каталитические характеристики Co катализаторов и состав образующихся продуктов (Глава 1.6). Тип цеолита, в частности, определяющий его каркас, может оказывать влияние в первую очередь на его адсорбционные свойства благодаря различием размера входных окон и линейности каналов, а форма цеолита — благодаря различиям в свойствах катиона (например, заряда или размера) (Глава 1.4).

В этой главе будет рассмотрено влияние температуры синтеза и объемной скорости синтез-газа на основные показатели процесса и состав образующихся продуктов, полученных в присутствии пропиточных катализаторов Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co/КА, Co/СаА, Co/NaX, Co/НУ6, Co/НУ30, Co/НВ (Глава 2.1.1) и катализаторов, приготовленных методом влажного смешения Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co-КА, Co-СаА, Co-NaX, Co-НУ6, Co-НУ30, Co-НВ (Глава 2.1.2).

### 3.1.2 Пропиточные катализаторы

Катализаторы, приготовленные методом пропитки соответствующего гранулированного носителя водным раствором нитрата кобальта по методике, описанной в Главе 2.1.1, содержали цеолиты в катионной (NaX, КА и СаА) и Н-форме (НУ6, НУ30 и НВ). Катализатор, также приготовленный пропиткой, но не содержащий цеолит, был выбран в качестве катализатора сравнения.

#### Влияние температуры синтеза

Известно, что стадия разработки катализаторов — постепенного повышения температуры синтеза в токе синтез-газа — является необходимым этапом синтеза Фишера–Тропша [46], поскольку в процессе разработки под действием реакционной среды формируются каталитически активные центры [170, 334]. Проведенные авторами [335] исследования показали, что в процессе разработки кобальтового катализатора происходит изменение состояния кобальта: под действием реакционной среды часть Co<sup>0</sup> переходит в Co<sup>δ+</sup>. Это приводит к изменению характера адсорбции СО. Таким образом, в процессе разработки происходит формирование активной поверхности катализатора.

При проведении разработки были получены зависимости основных показателей синтеза от температуры для каждого из катализаторов.

На рисунке 16 представлена зависимость конверсии СО от температуры синтеза в присутствии пропиточных катализаторов. С увеличением температуры синтеза конверсия СО увеличивалась в присутствии всех катализаторов. Наибольшая конверсия СО — 80 % — была получена в присутствии образца, содержащего цеолит НВ. Интересно отметить, что на зависимости, полученной в присутствии Co/НВ, Co/НУ6, Co/НУ30 и бесцеолитного катализатора, наблюдалась «ступенька» при увеличении температуры синтеза со 190 до 210 °С, вероятно, связанная с капиллярной конденсацией продуктов синтеза [338]. Можно предположить, что в этой области температур происходит освобождение от воды капилляров связующего — оксида алюминия — и микропор цеолитов в Н-форме. В присутствии цеолитов в катионной форме такое плато отсутствует благодаря гидрофильности таких цеолитов, в

которых вода удерживается вблизи катионов электростатическими силами. Наименьшая конверсия СО была получена в присутствии пропиточного катализатора на основе цеолита КА — не более 20 % во всем интервале температур.

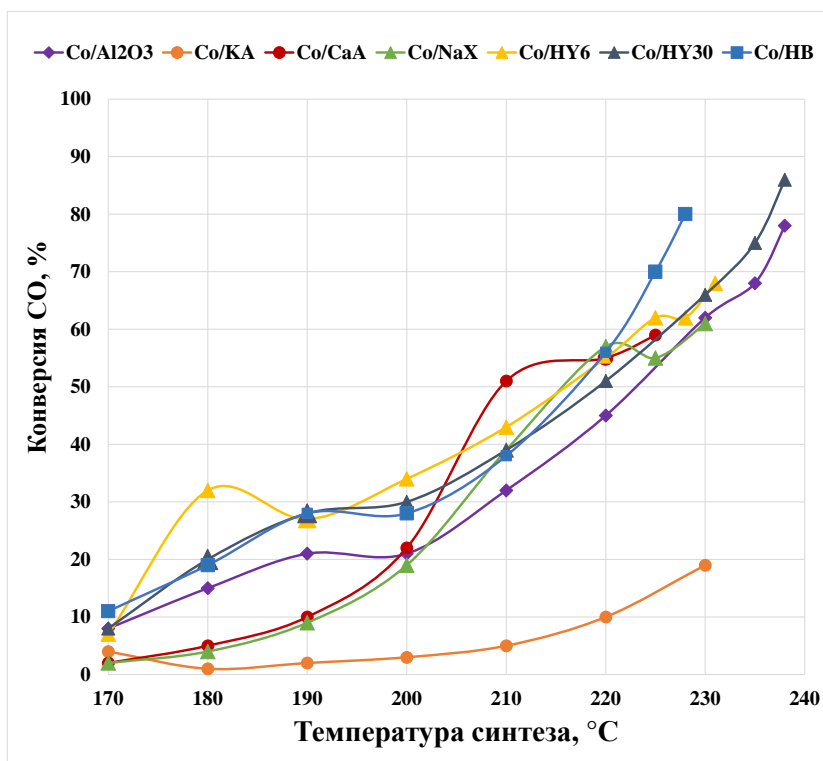


Рисунок 16. Зависимость конверсии СО от температуры СФТ

На рисунке 17 представлена зависимость селективности образования углеводородов  $C_{5+}$  от температуры синтеза. В присутствии всех катализаторов этот показатель снижался с увеличением температуры синтеза. В присутствии бесцеолитного и катализаторов, содержащих цеолиты HB и HY60, селективность образования углеводородов  $C_{5+}$  снижалась на 20–25 % в интервале температур 190–210 °С. В присутствии катализаторов на основе катионированных цеолитов Co/CaA, Co/NaX снижение этого показателя на 23–33 % наблюдалось при переходе от 210 к 220 °С. При этом в интервале температур 210–240 °С селективность образования целевого продукта практически не зависела от температуры синтеза в присутствии катализаторов, содержащих цеолиты в H-форме КА и бесцеолитного катализатора.

На рисунке 18 представлена зависимость выхода углеводородов  $C_{5+}$  от температуры синтеза. В присутствии всех катализаторов выход целевого продукта увеличивался с повышением температуры синтеза. В присутствии катализаторов на основе H-форм цеолитов и бесцеолитного катализатора наблюдалась ступенька при 180–200 °С. Наибольший выход углеводородов  $C_{5+}$  — более 97 г/м<sup>3</sup> — был получен в присутствии катализаторов на основе цеолита HB. В присутствии катализаторов на основе цеолитов, катионированных щелочными и

щелочноземельными металлами, выход углеводородов  $C_{5+}$  был заметно ниже и составлял 58 г/м<sup>3</sup> для Co/NaX, Co/CaA и 21 г/м<sup>3</sup> для Co/KA.

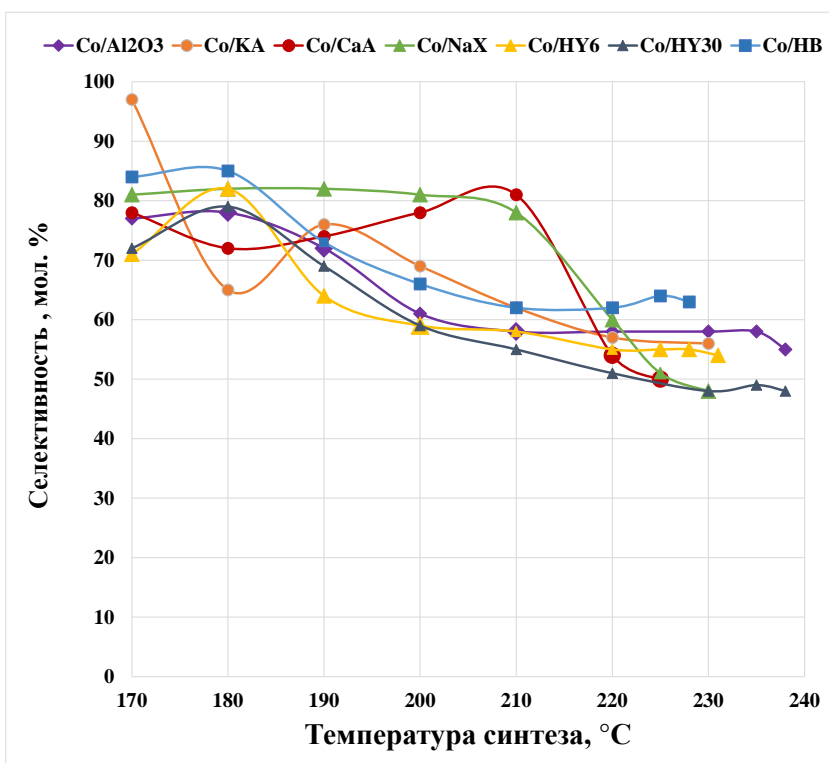


Рисунок 17. Зависимость селективности образования углеводородов  $C_{5+}$  от температуры СФТ

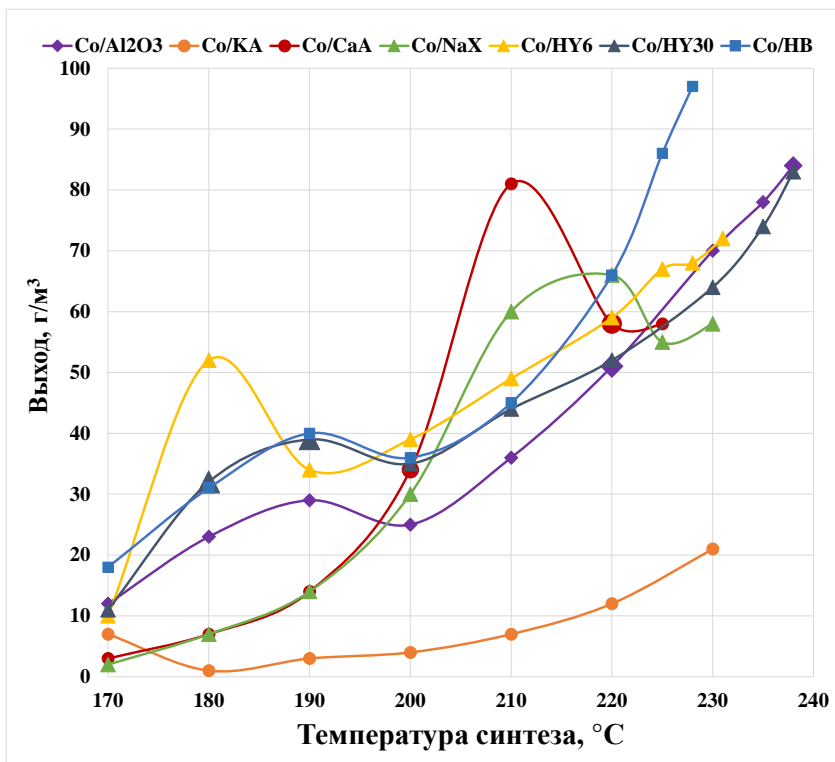


Рисунок 18. Зависимость выхода углеводородов  $C_{5+}$  от температуры СФТ

Селективность образования метана увеличивалась при повышении температуры синтеза в присутствии всех катализаторов (рис. 19). Однако характер этой зависимости несколько отличался. В присутствии бесцеолитного катализатора и катализаторов на основе цеолитов в H-форме эта зависимость проходила через максимум при 210–230 °С. В то время как в присутствии катализаторов на основе цеолитов, катионированных Na и Ca, селективность образования метана резко увеличивалась — в 2,3–3,6 раз — при повышении температуры с 210 до 220 °С. В присутствии Co/KA этот показатель равномерно повышался при увеличении температуры синтеза Фишера–Тропша. Таким образом, несмотря на литературные данные о резком увеличении образования метана при использовании цеолитов в качестве носителей по сравнению с традиционным катализатором синтеза Фишера–Тропша [316, 339], селективность катализатора, содержащего, цеолит HB была ниже, чем для бесцеолитного катализатора во всем интервале температур.

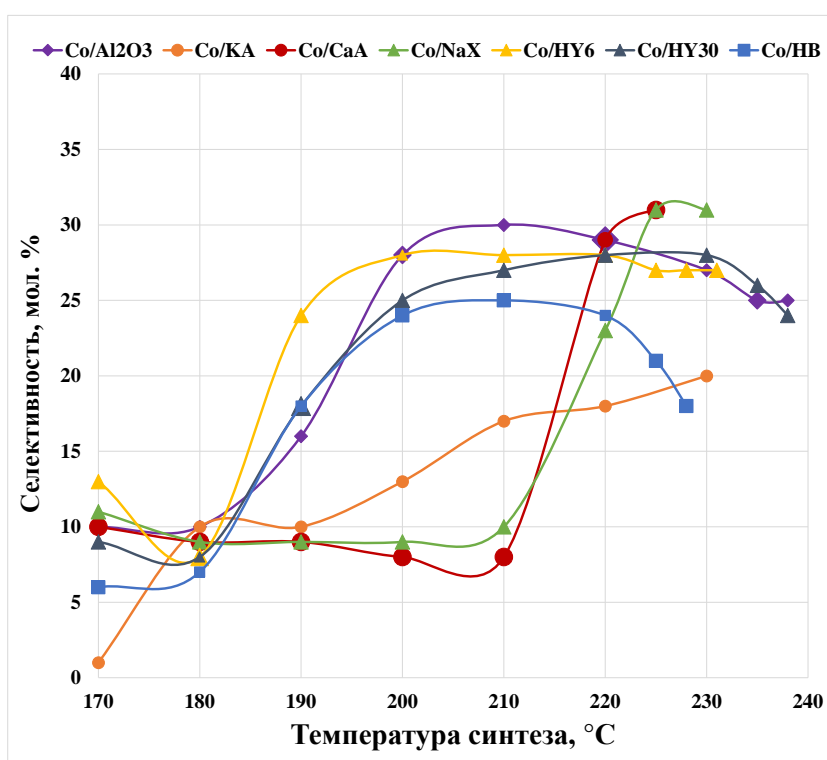


Рисунок 19. Зависимость селективности образования  $\text{CH}_4$  от температуры СФТ

Селективность образования газообразных насыщенных углеводородов  $\text{C}_2\text{--C}_4$  увеличивалась при повышении температуры синтеза (рис. 20), а ненасыщенных — снижалась в присутствии всех катализаторов (рис. 21). В присутствии катализаторов на основе цеолитов в H-форме насыщенные углеводороды  $\text{C}_2\text{--C}_4$  образовывались с наибольшей селективностью во всем интервале температур, однако в присутствии Co/HB этот показатель снижался при температуре выше 220 °С (рис. 20). В присутствии катализаторов, содержащих цеолиты в

катионированной щелочными и щелочноземельными металлами форме, селективность образования насыщенных углеводородов  $C_2-C_4$  резко увеличивалась при переходе от 210 к 220 °С. Стоит отметить, что в процессе разработки катализаторов, содержащих цеолиты в H-форме, образовывалось меньше ненасыщенных углеводородов  $C_2-C_4$  по сравнению с бесцеолитным и катализаторами на основе катионной формы цеолитов (рис. 21).

На рисунке 22 представлена зависимость от температуры синтеза селективности образования еще одного побочного продукта —  $CO_2$ . Наибольший показатель во всем интервале температур был получен в присутствии катализатора Co/KA. В присутствии остальных катализаторов селективность образования  $CO_2$  начинает заметно увеличиваться при температурах выше 220–230 °С, достигая максимума при наибольшей температуре, который составляет 6–10 %.



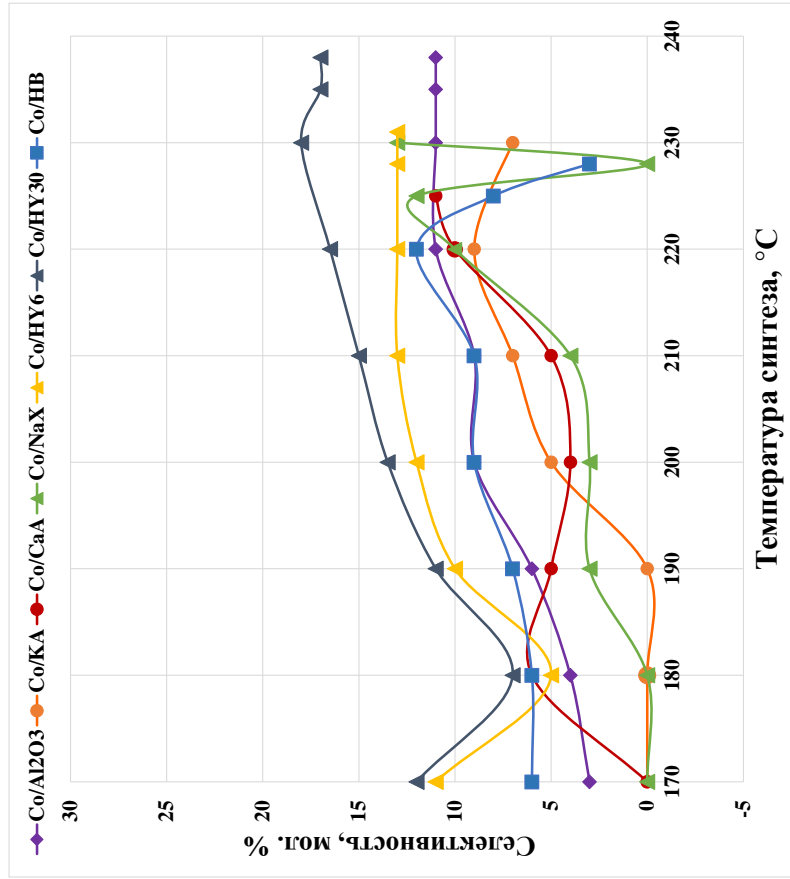


Рисунок 20. Зависимость селективности образования насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> от температуры СФГ

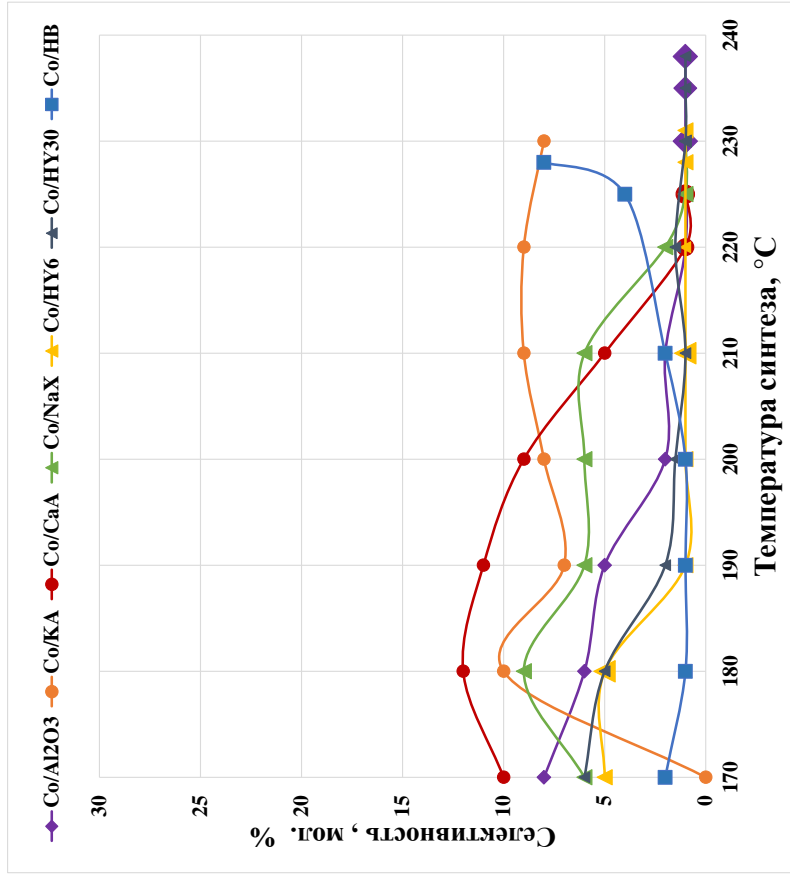


Рисунок 21. Зависимость селективности образования ненасыщенных углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> от температуры СФГ

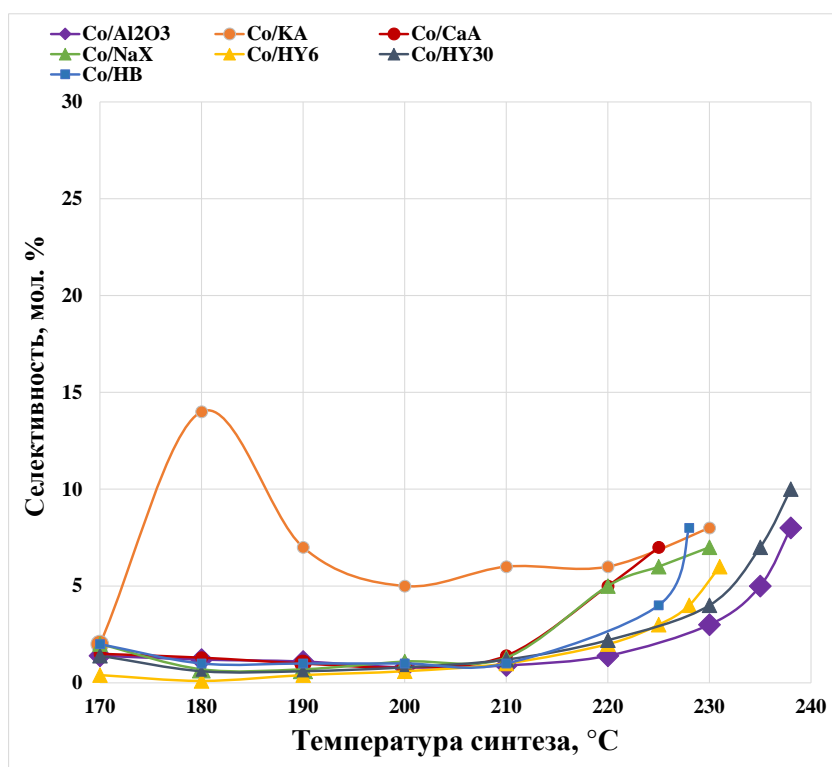


Рисунок 22. Зависимость селективности образования CO<sub>2</sub> от температуры СФТ

В результате анализа данных, полученных во время разработки катализаторов, для каждого из них были выбраны оптимальные температурные условия при 1000 ч<sup>-1</sup>, соответствующие наибольшему выходу углеводородов C<sub>5+</sub> с 1 м<sup>3</sup> синтез-газа (табл. 14). Интересно отметить, что введение цеолитов в состав кобальтового катализатора привело к снижению оптимальной температуры синтеза Фишера–Тропша. Можно предположить, что протекающие на поверхности катализатора реакции гидокрекинга приводят к снижению вязкости жидких продуктов синтеза внутри пор гранулы катализатора и, как следствие, облегчению их вывода из пор. Из данных таблицы 14 видно, что в присутствии Co/HB это позволило получить наибольший выход целевого продукта (97 г/м<sup>3</sup>) с большей селективностью (63%) при более низких температурах по сравнению с бесцеолитным катализатором (228°C).

Наибольшая конверсия CO в присутствии катализатора на основе цеолита КА не превышала 19 %. Вероятно, во время приготовления катализатора произошло отравление активных центров кобальта катионами калия [96, 340]: ионы K<sup>+</sup> во время пропитки композитного носителя водным раствором Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O блокировали оксиды кобальта и закрыли доступ водорода для их восстановления. Таким образом, было принято решение исключить данный катализатор из дальнейших исследований.

**Таблица 14. Основные показатели СФТ при оптимальных температурах для катализаторов смешения**

Катализатор	Температура, °С	Конверсия СО, %	Выход углеводородов C <sub>5+</sub> , г/м <sup>3</sup>	Селективность образования C <sub>5+</sub> , %	Селективность образования СН <sub>4</sub> , %
Со/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	238	78	84	55	25
Со/КА	230	19	21	56	20
Со/СаА	225	59	58	50	31
Со/NaX	230	61	58	48	31
Со/НУ6	231	68	72	54	27
Со/НУ30	238	86	83	48	24
Со/НВ	228	80	97	63	18

#### Влияние объемной скорости синтез-газа

После окончания разработки катализатора для повышения его производительности объемную скорость синтез-газа увеличивали до 6000 ч<sup>-1</sup> с шагом 1000 ч<sup>-1</sup>. При необходимости при таком переходе поднимали и температуру синтеза на 3–5 °С. Таким образом, для каждого катализатора были получены зависимости основных показателей синтеза Фишера–Тропша от объемной скорости синтез-газа. Так как производительность пропиточного бесцеолитного катализатора Со/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при повышении скорости синтез-газа до 3000 ч<sup>-1</sup> практически не увеличилась, его тестирование при более высоких скоростях не проводили.

Высокопроизводительный гранулированный катализатор синтеза Фишера–Тропша, осложненного диффузионными ограничениями, должен характеризоваться системой макропор оптимального объема, кроме того, немаловажное значение для интенсивного массообмена имеют форма и размер гранул [137, 338]. Поэтому при изучении влияния объемной скорости на основные показатели синтеза Фишера–Тропша в качестве основного параметра для сравнения катализаторов была использована производительность по целевому продукту — количество (кг) жидких углеводородов, образовавшихся в единицу времени (ч) в единице объема катализатора (м<sup>3</sup>). Рассчитанная таким образом производительность учитывает плотность засыпки гранулированного катализатора, что является важнейшим параметром при его использовании в трубчатом реакторе с фиксированным слоем, поскольку использование в составе катализаторов компонентов с различной плотностью приводит к изменению его массы, в то время как объем реактора не меняется.

На рисунке 23 представлена зависимость конверсии СО от объемной скорости синтез-газа.

В присутствии цеолитсодержащих катализаторов конверсия СО снижалась с увеличением скорости синтез-газа, достигая максимального значения, соответствующего 88 %

для Co/HY6, 86 % — Co/HB, 73 % — Co/CaA при 2000 ч<sup>-1</sup> и 63 % — Co/NaX, при 3000 ч<sup>-1</sup>. Исключение составил катализатор Co/HY30, в присутствии которого конверсия CO снижалась в 1,2 раза при переходе к 3000 ч<sup>-1</sup>, а при дальнейшем повышении объемной скорости синтез-газа мало изменялась и составляла 69–74 %. Характер зависимости, полученной в присутствии бесцеолитного катализатора, заметно отличался: конверсия CO равномерно снижалась при повышении скорости синтез-газа.

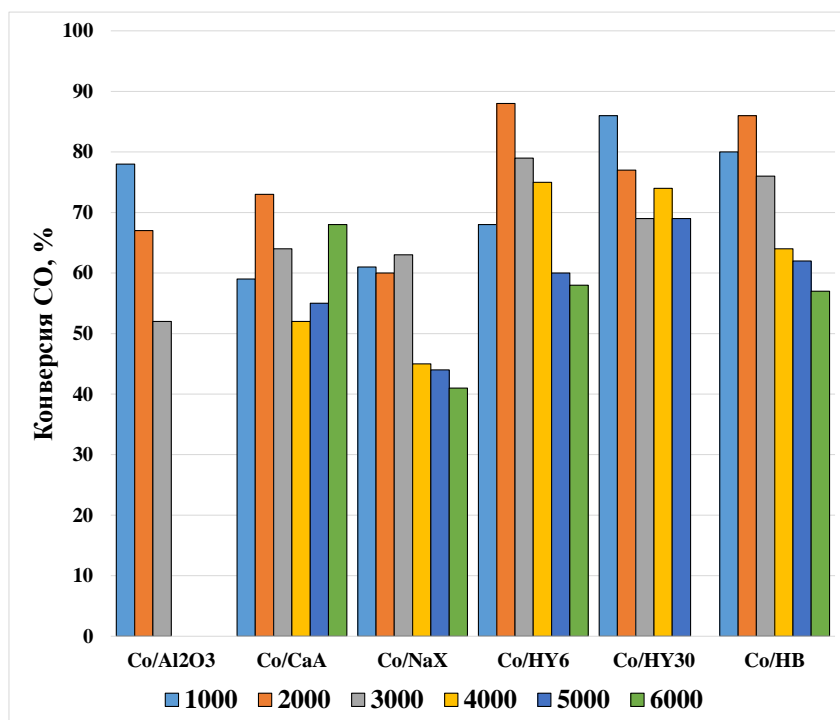


Рисунок 23. Зависимость конверсии CO от объемной скорости синтез-газа

Среди катализаторов на основе цеолитов, катионированных щелочными и щелочноземельными металлами, наибольшая селективность образования углеводородов C<sub>5</sub> и выше была получена в присутствии катализатора на основе NaX (рис. 24). Зависимость селективности образования углеводородов C<sub>5+</sub> от скорости синтез-газа в его присутствии проходила через максимум при 4000 ч<sup>-1</sup> (58 %), в присутствии Co/CaA — при 2000 ч<sup>-1</sup> (54 %).

В присутствии бесцеолитного катализатора и Co/HY30 селективность образования углеводородов C<sub>5+</sub> снижалась с увеличением скорости синтез-газа (рис. 24), а в случае катализатора на основе цеолита HB селективность образования целевого продукта была наибольшей во всем интервале скоростей синтез-газа: 61–68 %. В присутствии катализатора Co/HY6 в интервале объемных скоростей 2000–6000 ч<sup>-1</sup> селективность образования углеводородов C<sub>5</sub> и выше изменялась несущественно и составила 44–47 %.

Селективность образования метана увеличивалась с повышением объемной скорости синтез-газа в присутствии бесцеолитного катализатора (рис. 25). В присутствии катализаторов, содержащих катионированные цеолиты, зависимость этого показателя от скорости синтез-газа

характеризовалась минимумом: при  $2000 \text{ ч}^{-1}$  в присутствии Co/CaA и  $4000 \text{ ч}^{-1}$  — Co/NaX. Наибольшая селективность образования одного из основных побочных продуктов во всем интервале объемных скоростей была получена в этих катализаторов (26–31 %).

Характер зависимостей селективности образования метана от объемной скорости синтез-газа, полученных в присутствии катализаторов на основе цеолитов в H-форме, был схож (рис. 25).

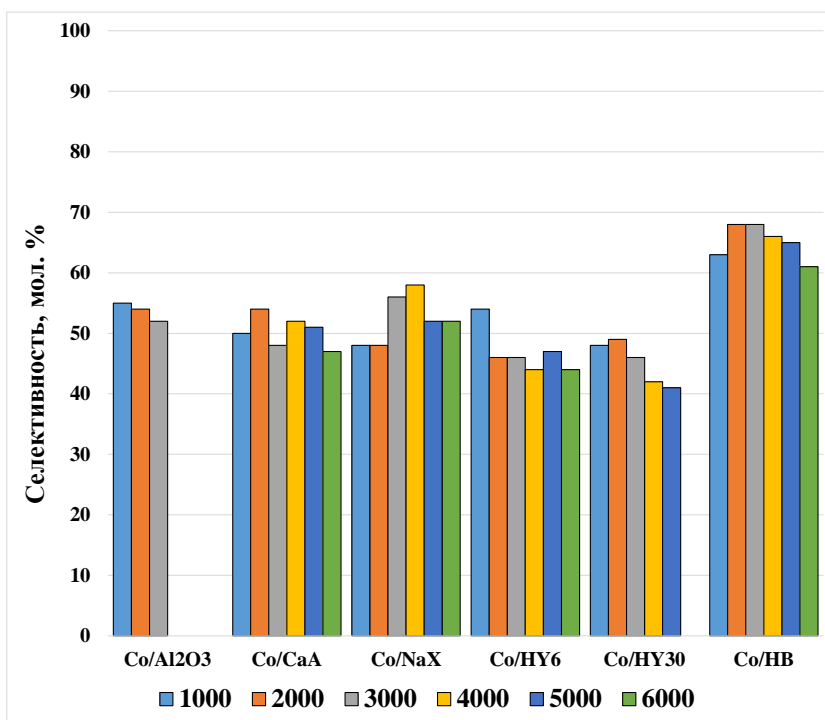


Рисунок 24. Зависимость селективности образования углеводородов  $C_{5+}$  от объемной скорости синтез-газа

В их присутствии наблюдалось постепенное увеличение селективности образования метана с повышением объемной скорости синтез-газа. При этом наибольшая селективность образования

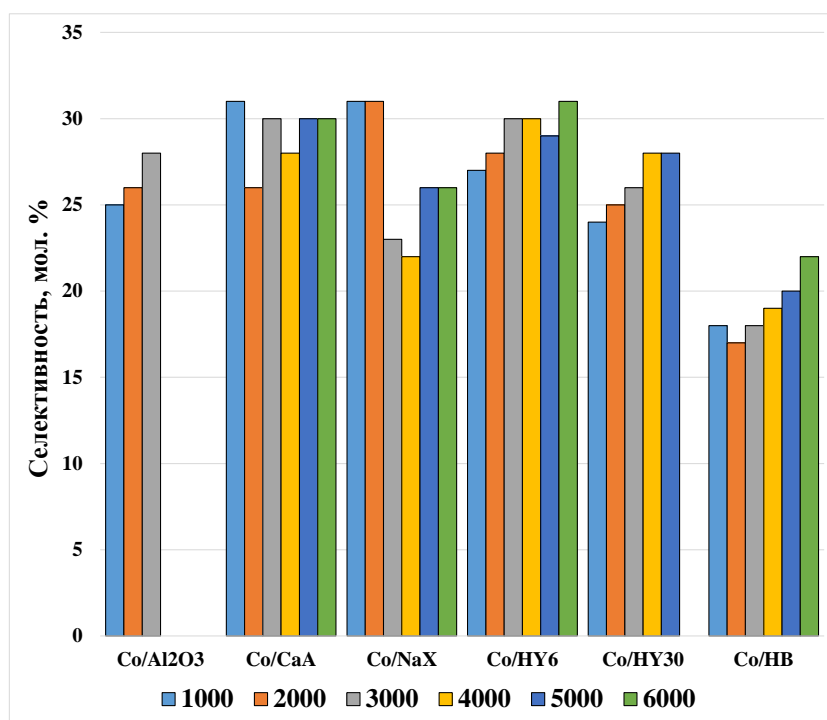


Рисунок 25. Зависимость селективности образования  $\text{CH}_4$  от объемной скорости синтез-газа

этого нежелательного в СФТ продукта в присутствии катализаторов на основе цеолитов в H-форме была получена в присутствии Co/HY6 и составила 27–31 %. В присутствии катализатора, содержащего цеолит HB, метан образовывался с наименьшей селективностью — 18 %, которая при повышении объемной скорости синтез-газа до 6000 ч<sup>-1</sup> увеличивалась до 22 %.

Зависимости селективности образования насыщенных и ненасыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> от объемной скорости синтез-газа представлены на рисунках 26 и 27 соответственно.

В присутствии катализаторов на основе катионных форм цеолитов и бесцеолитного образца селективность образования насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> мало изменялась с увеличением скорости синтез-газа и составляла 10–13 % во всем интервале скоростей (рис. 26). В присутствии катализаторов Co/HY6 и Co/HY30 этот показатель увеличивался с 13 до 17 % и с 17 до 21 % соответственно при повышении объемной скорости синтез-газа с 1000 до 6000 ч<sup>-1</sup>. Наименьшая селективность образования насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> была получена в присутствии катализатора Co/HB — не более 10 % во всем интервале объемных скоростей (рис. 26).

Селективность образования ненасыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> увеличивалась в присутствии всех катализаторов (рис. 27). По-видимому, рост селективности образования газообразных олефинов при повышении объемной скорости синтез-газа связан с уменьшением времени контакта, т.е. со снижением вероятности вторичных превращений олефинов или их гидрирования.

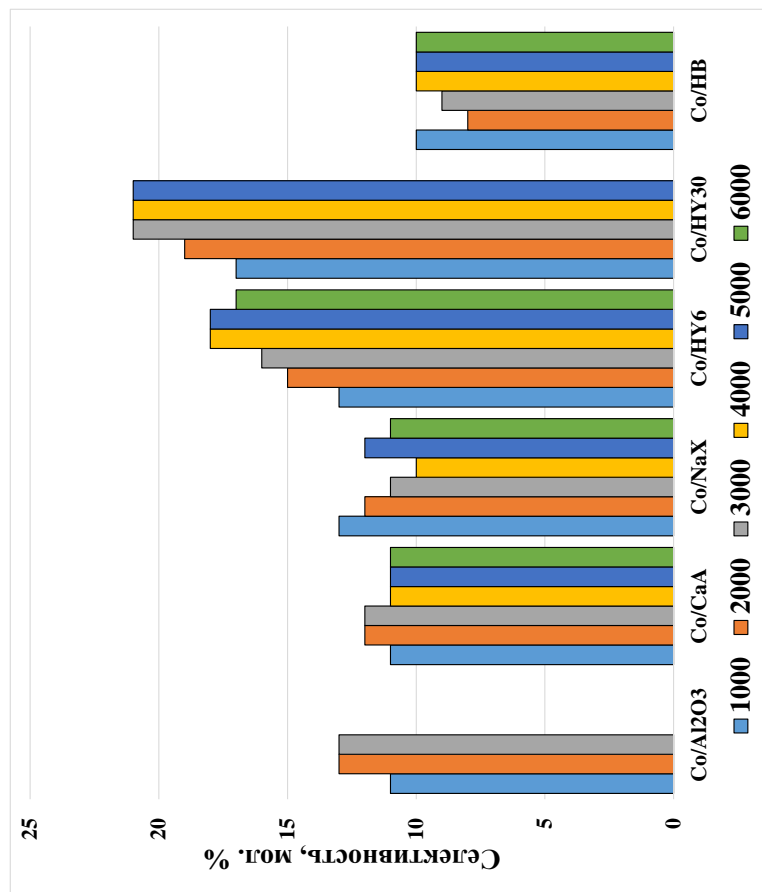


Рисунок 26. Зависимость селективности образования насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> от объемной скорости синтез-газа

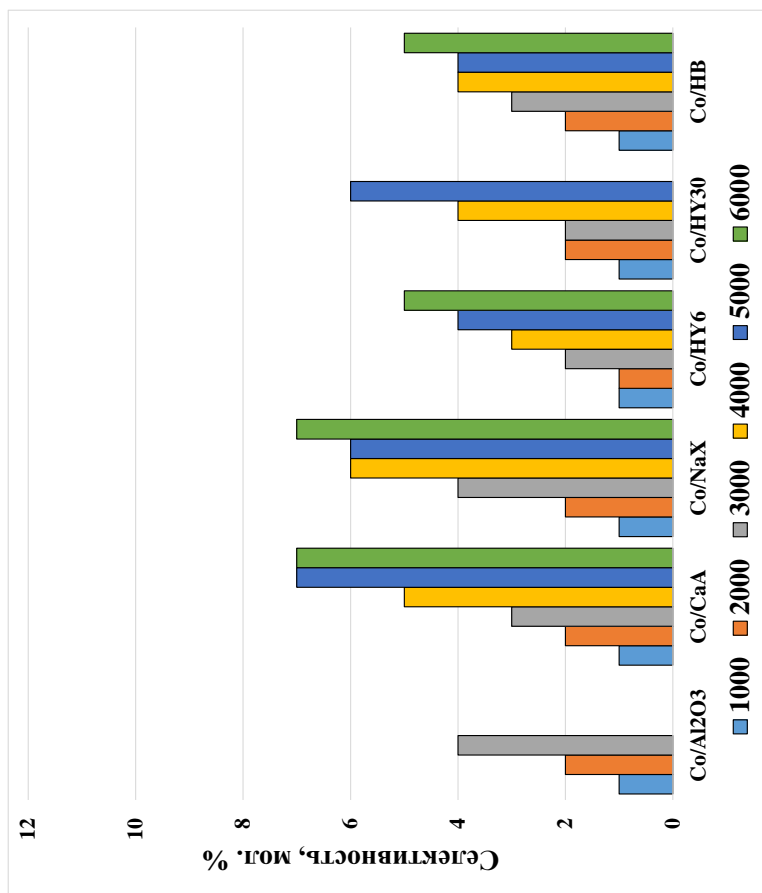


Рисунок 27. Зависимость селективности образования ненасыщенных углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> от объемной скорости синтез-газа

Селективность по  $\text{CO}_2$  снижалась при увеличении объемной скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов (рис. 28). Наибольший показатель был получен при скоростях синтез-газа  $1000\text{--}2000\text{ ч}^{-1}$  в присутствии катализаторов, содержащих цеолиты в Н-форме: 8–10 %. Однако увеличение объемной скорости синтез-газа приводило к снижению селективности образования этого побочного продукта до 1–2,5 % при  $6000\text{ ч}^{-1}$  для  $\text{Co/HY6}$  и  $\text{Co/HV}$ , и 3,5 % в присутствии  $\text{Co/HY30}$ , что в 2–4 раза ниже по сравнению с катализаторами на основе катионных форм цеолитов.

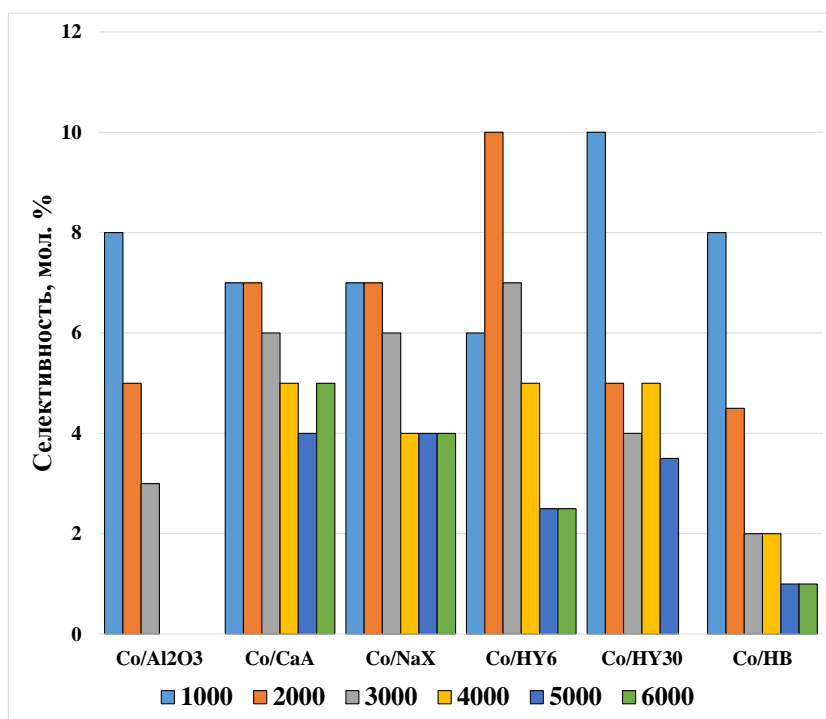


Рисунок 28. Зависимость селективности образования  $\text{CO}_2$  от объемной скорости синтез-газа

В присутствии всех катализаторов производительность по целевому продукту увеличивалась при повышении объемной скорости синтез-газа (рис. 29). В присутствии катализаторов, содержащих цеолит в катионной форме — с  $51\text{ кгC}_{5+}/(\text{м}^3\cdot\text{ч})$  при  $1000\text{ ч}^{-1}$  до  $220$  и  $326\text{ кгC}_{5+}/(\text{м}^3\cdot\text{ч})$  при  $6000\text{ ч}^{-1}$ , а в присутствии катализаторов на основе цеолитов в Н-форме — соответственно с  $63\text{--}87\text{ кгC}_{5+}/(\text{м}^3\cdot\text{ч})$  до  $249\text{--}373\text{ кгC}_{5+}/(\text{м}^3\cdot\text{ч})$ . Производительность катализаторов снижалась в следующем ряду:  $\text{Co/HV}$  ( $373\text{ кгC}_{5+}/(\text{м}^3\cdot\text{ч})$ ) >  $\text{Co/CaA}$  ( $326\text{ кгC}_{5+}/(\text{м}^3\cdot\text{ч})$ ) >  $\text{Co/HY6}$  ( $269\text{ кгC}_{5+}/(\text{м}^3\cdot\text{ч})$ ) >  $\text{Co/HY30}$  ( $249\text{ кгC}_{5+}/(\text{м}^3\cdot\text{ч})$ ) >  $\text{Co/NaX}$  ( $220\text{ кгC}_{5+}/(\text{м}^3\cdot\text{ч})$ ) >  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  ( $141\text{ кгC}_{5+}/(\text{м}^3\cdot\text{ч})$ ).

Удельная активность катализаторов увеличивалась при повышении объемной скорости синтез-газа (рис. 30). Наибольшей активностью среди всех образцов обладал катализатор на основе цеолита CaA:  $20\text{--}135\cdot\text{мкмольCO}/(\text{гCo}\cdot\text{с})$ . Наименьшей — бесцеолитный катализатор —  $17\text{--}33\cdot\text{мкмольCO}/(\text{гCo}\cdot\text{с})$ . Важно отметить, что катализатор, в присутствии которого была



получена наибольшая производительность по целевому продукту—  $\text{Co/HV}$  — был наименее активным среди цеолитсодержащих образцов во всем интервале объемных скоростей: 17–76  $\text{мкмольCO}/(\text{гCo}\cdot\text{с})$ . Таким образом, для получения высокопроизводительного гранулированного катализатора, помимо активности, необходимо оптимальное сочетание тепло- и массообмена в грануле [83, 158].

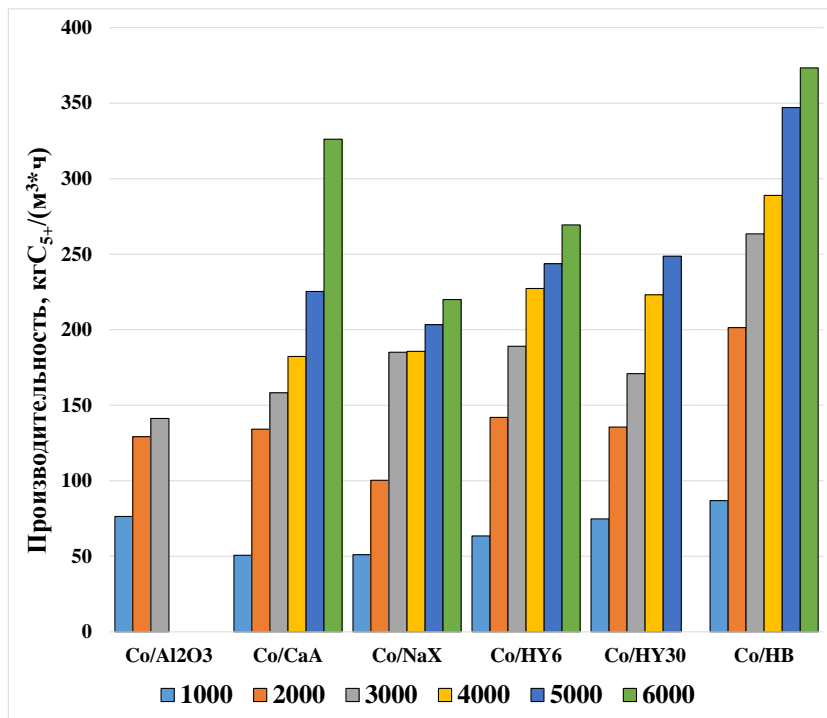


Рисунок 29. Зависимость производительности углеводородов  $\text{C}_{5+}$  от объемной скорости синтез-газа

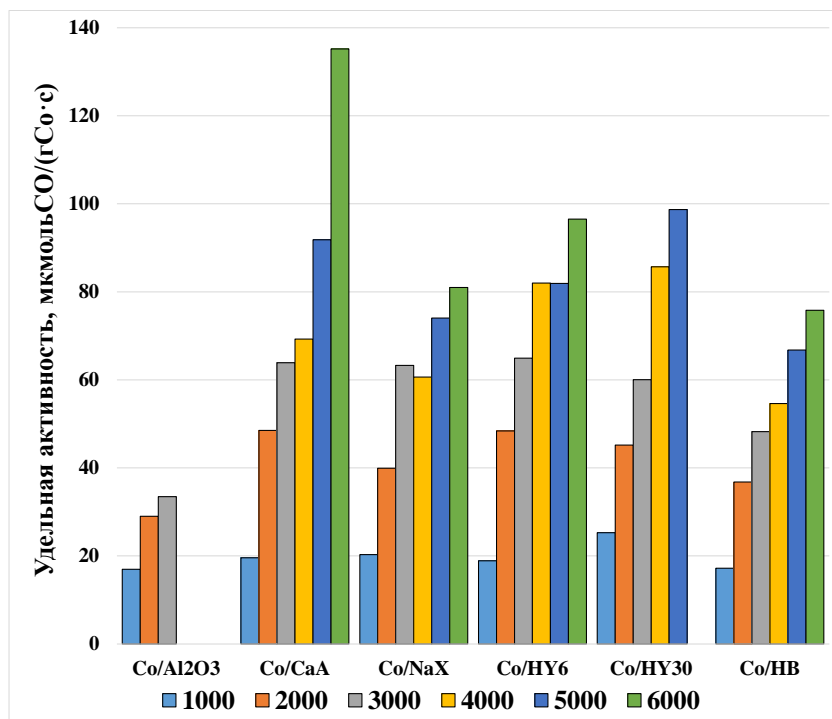


Рисунок 30. Зависимость удельной активности катализатора от объемной скорости синтез-газа

Таким образом все пропиточные катализаторы независимо от наличия цеолита, его типа и формы, были активны в синтезе Фишера–Тропша. Исключение составил катализатор на основе цеолита КА, конверсия СО в присутствии которого не превышала 19 % даже при 230°C, поскольку ионы  $K^+$  в ходе пропитки композитного носителя водным раствором  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  перешли в кислый раствор соли и, по-видимому, блокировали оксиды кобальта, воспрепятствовав их восстановлению.

Наиболее производительным и селективным был пропиточный катализатор на основе цеолита НВ. Среди катализаторов в катионной форме пропиточный катализатор на основе СаА был более производительным при высоких нагрузках по синтез-газу, а на основе NaX — наиболее селективным.

#### Состав углеводородов $C_{5+}$

Состав углеводородов  $C_{5+}$ , образующихся в синтезе Фишера–Тропша, зависит от наличия цеолита в составе катализатора и свойств этого цеолита [132, 309, 339, 341–343]. На бесцеолитных кобальтовых катализаторах традиционно образуются насыщенные длинноцепочные углеводороды нормального строения [1, 22, 344–345]. Добавление цеолита в катализатор Фишера–Тропша приводит к снижению доли высокомолекулярных продуктов в составе синтетической нефти и позволяет получать высокое содержание фракций  $C_5$ – $C_{10}$  и  $C_{11}$ – $C_{18}$ , а также минимизировать содержание углеводородов  $C_{19}$  и выше.

При повышении объемной скорости синтез-газа содержание фракции  $C_5$ – $C_{10}$  в углеводородах  $C_{5+}$  увеличивалось в присутствии всех катализаторов (рис. 31). Содержание этой фракции было ниже в присутствии катализаторов, содержащих цеолиты в катионной форме во всем интервале объемных скоростей: наибольшее ее количество было получено в присутствии Со/СаА, которое достигало 67 % при 5000–6000 ч<sup>-1</sup>. В присутствии Со/NaX образовывались углеводороды  $C_{5+}$ , содержащие 42–58 % фракции  $C_5$ – $C_{10}$ . Наибольшее количество этих продуктов образовывалось в присутствии Со/НВ — 68–84 %. Содержание углеводородов  $C_5$ – $C_{10}$  в жидких продуктах, полученных в присутствии Со/НУ6 и Со/НУ30, составило 56–73 % и 62–74 % соответственно. Образовавшиеся в присутствии бесцеолитного катализатора углеводороды  $C_{5+}$  содержали 46–51 % фракции  $C_5$ – $C_{10}$ .

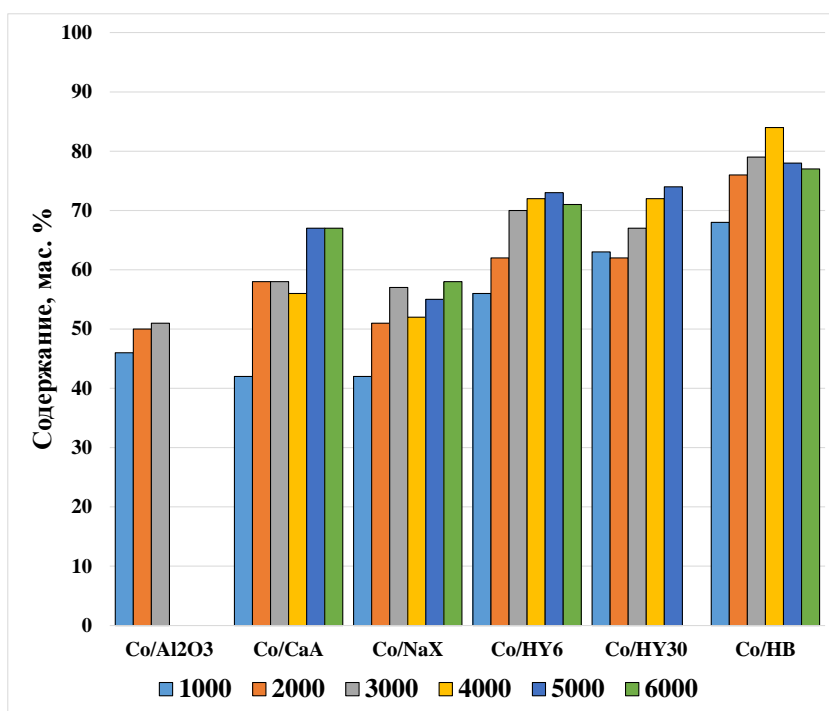


Рисунок 31. Зависимость содержания фракции  $C_5-C_{10}$  от объемной скорости синтез-газа

Содержание фракции  $C_{11}-C_{18}$  в углеводородах  $C_{5+}$  снижалось при повышении объемной скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов (рис. 32). Наибольшее количество этой фракции образовывалось в присутствии катализатора на основе катионной формы цеолита X ( $Co/NaX$ ) — 35–49 %. В присутствии  $Co/CaA$  были получены углеводороды  $C_{5+}$ , содержащие 29–45 % углеводородов  $C_{11}-C_{18}$ . В присутствии катализаторов на основе цеолитов в H-форме доля этой фракции в углеводородах  $C_{5+}$  была заметно ниже. Наименьшее количество фракции  $C_{11}-C_{18}$  было получено в присутствии  $Co/HB$ , которое составляло 16–30 %. В присутствии катализаторов  $Co/HY6$  и  $Co/HY30$  образовывались углеводороды  $C_{5+}$ , содержащие 23–35 % фракции  $C_{11}-C_{18}$ . В присутствии бесцеолитного катализатора образовывались жидкие углеводороды, в которых содержалось 38–42 % фракции  $C_{11}-C_{18}$ . Таким образом, в присутствии пропиточных катализаторов на основе катионных форм цеолитов образовывалось большее количество фракции  $C_{11}-C_{18}$  по сравнению с образцами, содержащими цеолиты в H-форме.

Содержание углеводородов  $C_{19}$  и выше в жидких продуктах синтеза снижалось при повышении объемной скорости синтез-газа в присутствии  $Co/CaA$  (13–4 %) и  $Co/HY6$  (9–4 %) и мало изменялось —  $Co/Al_2O_3$  (10–12 %),  $Co/NaX$  (7–9 %),  $Co/HY30$  (2–4 %) и  $Co/HB$  (0–2 %) (рис. 33). В присутствии образцов на основе катионных форм цеолитов образовывалось большее количество углеводородов  $C_{19+}$  по сравнению с катализаторами на основе цеолитов в H-форме. Наибольшее количество этих углеводородов среди образцов было получено в присутствии  $Co/CaA$ , а наименьшее — в присутствии катализатора на основе цеолита HB. Следует отметить, что введение цеолита в состав пропиточного катализатора, независимо от их

типа и формы, приводило к снижению доли высокомолекулярных продуктов в синтетической нефти.

Таким образом, введение цеолитов в H-форме в состав композитного катализатора, приготовленного пропиткой, привело к увеличению содержания в синтетической нефти фракции C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> не менее чем в 1,3 раза по сравнению с бесцеолитным катализатором. Введение цеолитов CaA и NaX в состав катализатора привело к снижению доли высокомолекулярных продуктов C<sub>19+</sub> в 1,3–1,4 по сравнению с бесцеолитным катализатором.

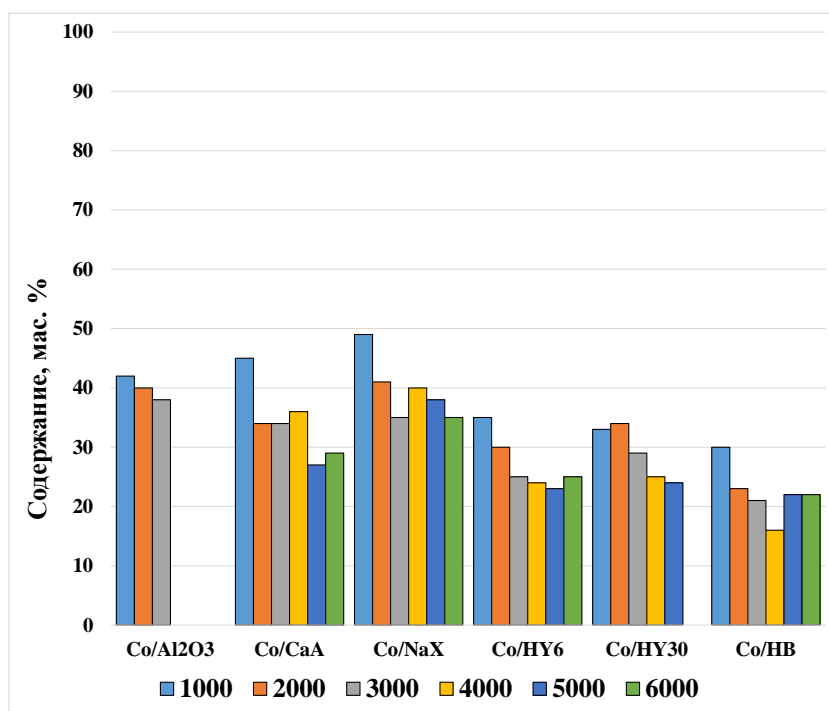


Рисунок 32. Зависимость содержания фракции C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> от объемной скорости синтез-газа

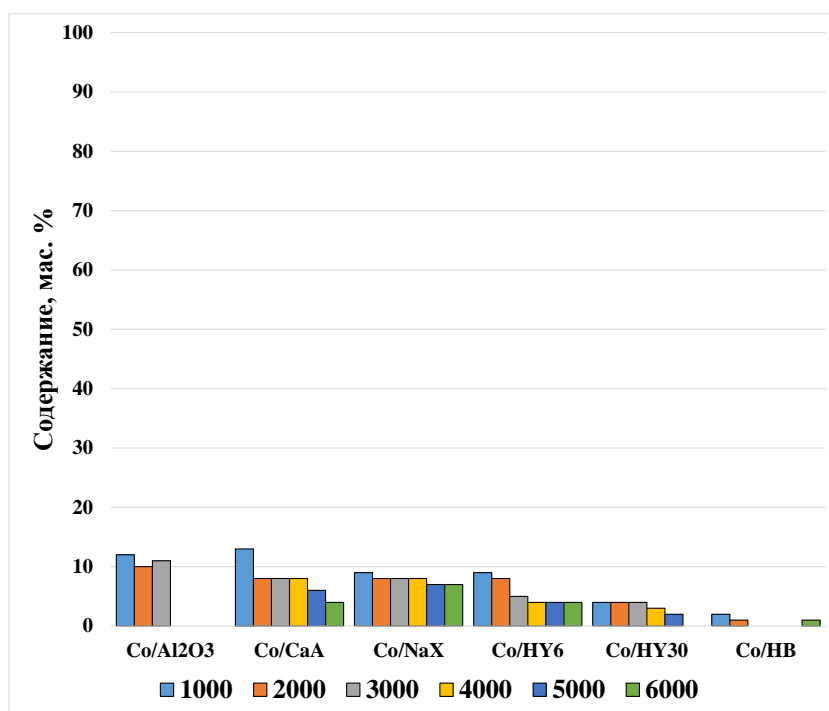


Рисунок 33. Зависимость содержания фракции C<sub>19+</sub> от объемной скорости синтез-газа

Групповой состав углеводородов C<sub>5+</sub> также зависел от наличия и типа цеолита, входящего в состав катализатора Фишера–Тропша, и от объемной скорости синтез-газа (рис. 34–36).

Содержание олефинов в углеводородах C<sub>5+</sub> увеличивалось с повышением объемной скорости синтеза-газа в присутствии всех катализаторов (рис. 34). Доля ненасыщенных углеводородов в синтетической нефти не зависела от природы катиона в катализаторах на основе катионированных цеолитов, увеличиваясь с 3–4 до 17–19 %. Наибольшее количество этих углеводородов было получено в присутствии Co/HB, содержание которых в углеводородах C<sub>5+</sub> достигало 40 %. Следует отметить, что наименьшее количество олефинов содержала синтетическая нефть, полученная в присутствии бесцеолитного катализатора во всем диапазоне скоростей синтез-газа — 2–4 %.

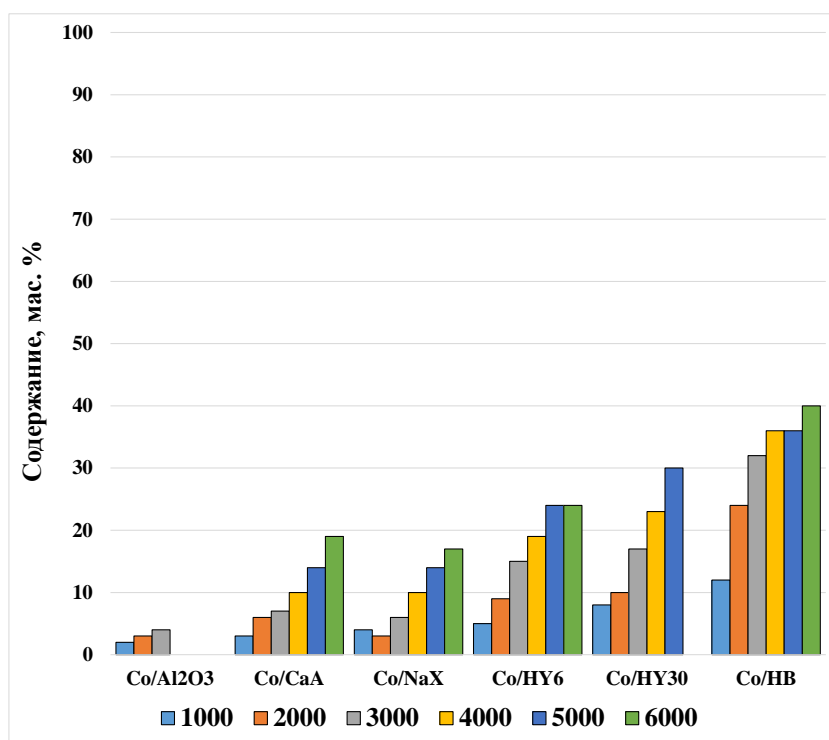


Рисунок 34. Зависимость содержания олефинов от объемной скорости синтез-газа

Содержание насыщенных парафинов в синтетической нефти снижалось при увеличении объемной скорости синтез-газа в присутствии всех пропиточных катализаторов (рис. 35). Наибольшее их количество образовывалось в присутствии катализаторов на основе катионных форм цеолитов — до 90 %. Доля олефинов в синтетической нефти, образовавшейся в присутствии катализаторов на основе цеолитов в H-форме, была заметно ниже, причем наименьшее их количество — 33 % — было получено в присутствии Co/HB при 4000 ч<sup>-1</sup>.

Количество изопарафинов в синтетической нефти в меньшей степени зависело от объемной скорости синтеза-газа (рис. 36). Однако тип цеолита и катиона оказывал заметное влияние на выход этих продуктов. Так, наименьшее количество насыщенных изомеров содержалось в углеводородах C<sub>5+</sub>, полученных в присутствии Na-формы цеолита X (не более 10 %), а наибольшее — H-формы цеолита B. В целом H-формы цеолитов были более активны в изомеризации, чем катионные. Синтетическая нефть, полученная в присутствии катализатора сравнения, содержала 8–11 % изопарафинов.

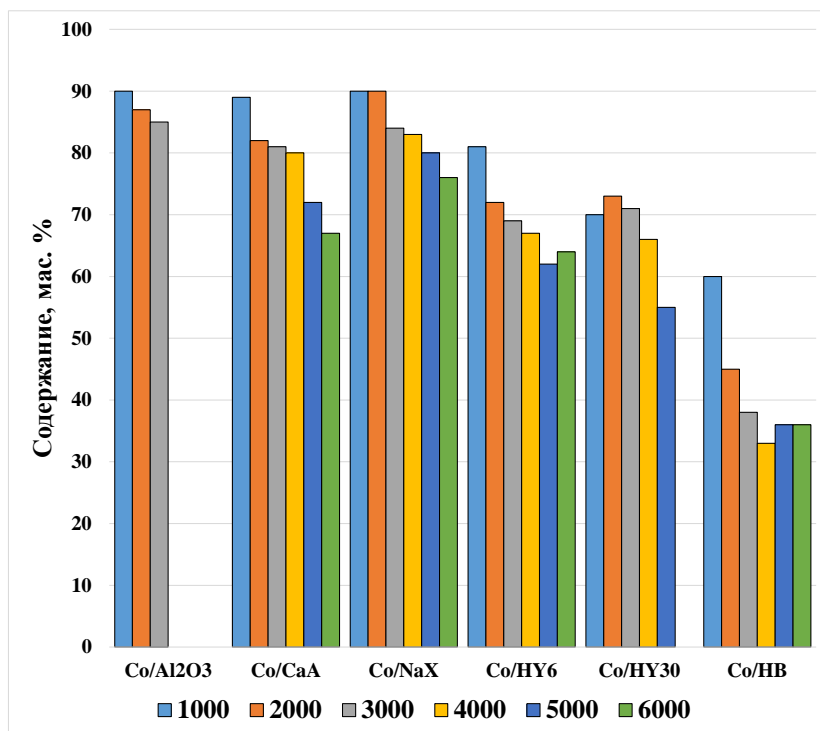


Рисунок 35. Зависимость содержания н-парафинов от объемной скорости синтез-газа

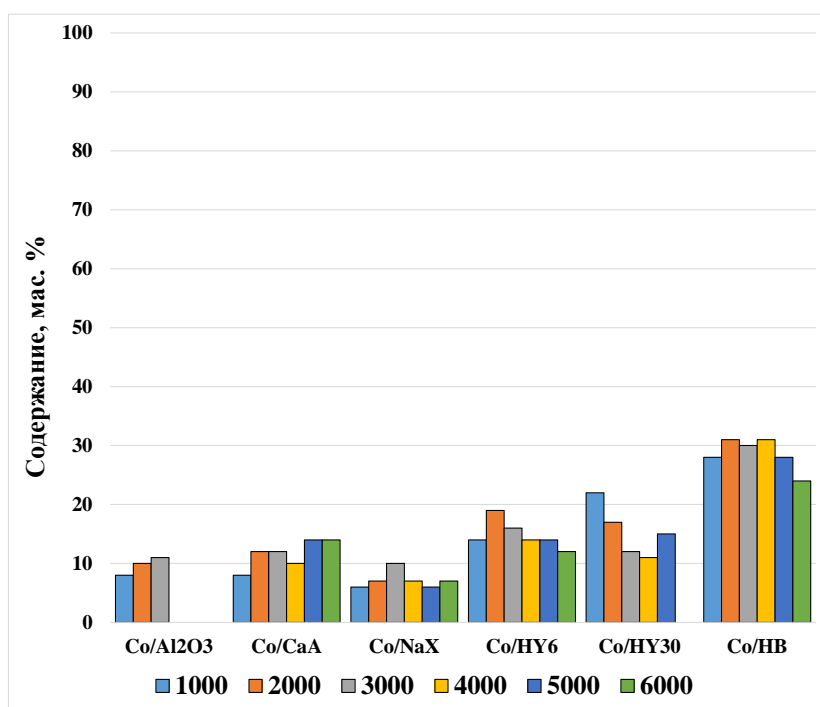


Рисунок 36. Зависимость содержания изопарафинов от объемной скорости синтез-газа

Таким образом, введение в пропиточный катализатор цеолитов привело к увеличению доли олефинов в синтетической нефти, причем H-формы цеолитов были более активны в образовании этих продуктов. В присутствии катализатора Co/HB образовывались

углеводороды  $C_{5+}$ , обогащенные олефинами и изопарафинами, а катионных форм цеолитов — линейными парафинами.

### 3.1.3 Катализаторы смешения

Катализаторы, содержащие цеолиты в катионной (NaX, KA и CaA) и H-форме (HY6, HY30 и HB) были приготовлены методом влажного смешения компонентов по методике, описанной в Главе 2.1.2. В качестве катализатора сравнения этим же методом был приготовлен катализатор, не содержащий цеолитов.

Влияние температуры синтеза

На рисунке 37 представлена зависимость конверсии CO от температуры синтеза, полученная в присутствии всех испытанных катализаторов. Очевидно, что этот показатель увеличивался при повышении температуры синтеза независимо от состава катализатора. Наибольшая конверсия CO — 80 % — была получена в присутствии катализатора, содержащего цеолит HB. Интересно отметить, что на зависимости, полученной в присутствии Co-HY30, Co-HY6 и бесцеолитного катализатора, наблюдалась «ступенька» при увеличении температуры синтеза со 180 до 200 °C (Co-HY30) и с 200 до 210 °C (Co-HY6, Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), вероятно, связанная с капиллярной конденсацией продуктов синтеза [359]. Наименьшая конверсия CO при наибольшей температуре была получена в присутствии катализатора на основе цеолита HY6 — 68 %.

На рисунке 38 представлена зависимость селективности образования углеводородов  $C_{5+}$  от температуры синтеза. В присутствии всех катализаторов этот показатель снижался при увеличении температуры синтеза. Наиболее резкое (более, чем в 1,4 раза) снижение селективности образования целевого продукта наблюдалось при переходе от 210 к 230 °C в присутствии катализаторов на основе катионированных цеолитов. В присутствии H-форм цеолитов и катализатора сравнения снижение этого показателя было более плавное и происходило в более широком интервале температур. Селективность образования целевого продукта при этом снижалась в 1,3–1,7 раз. Интересно отметить, что в интервале температур 220–240 °C селективность образования целевого продукта не зависела от температуры синтеза в присутствии всех испытанных катализаторов, за исключением Co-KA.



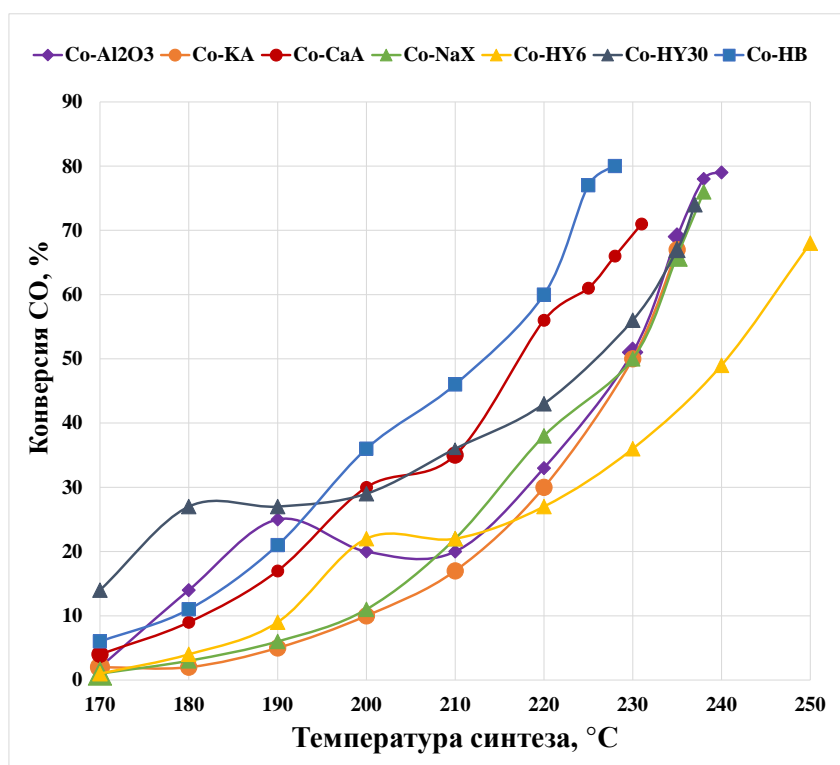


Рисунок 37. Зависимость конверсии СО от температуры СФТ

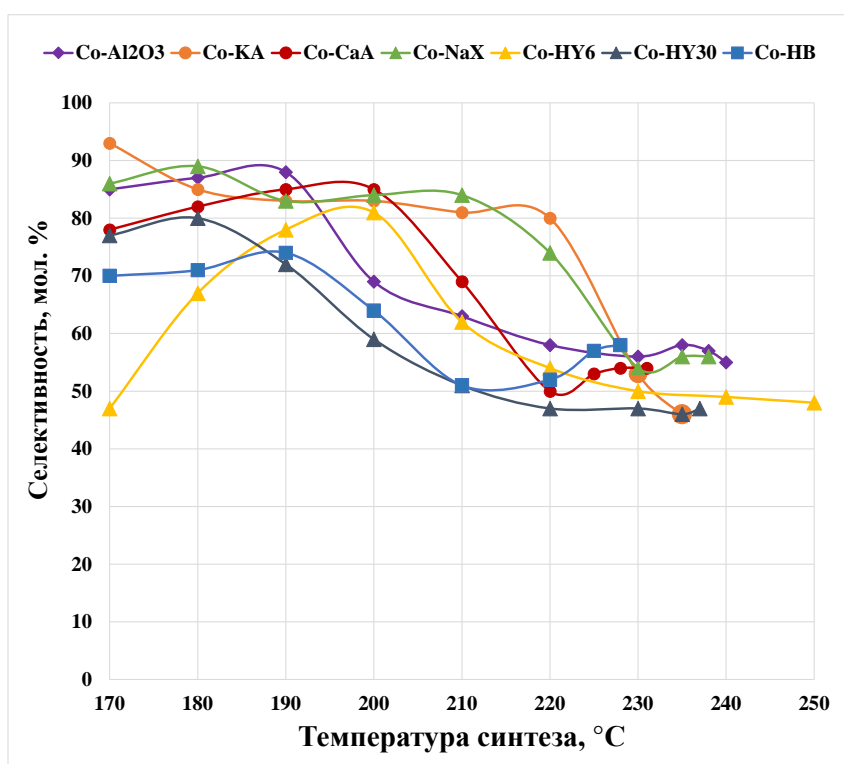


Рисунок 38. Зависимость селективности образования углеводородов C<sub>5+</sub> от температуры СФТ

На рисунке 39 представлена зависимость выхода углеводородов C<sub>5+</sub> от температуры синтеза. В присутствии всех катализаторов этот показатель увеличивался с повышением температуры синтеза. Наибольший выход этого продукта — 92 г/м<sup>3</sup> — был получен в

присутствии катализатора на основе цеолита НВ. Наименьший — в присутствии катализатора, содержащего СаА — 62 г/м<sup>3</sup>. Интересно отметить, что на зависимости, полученной в присутствии катализаторов на основе цеолитов в Н-форме, СаА и бесцеолитного катализатора, наблюдалась «ступенька» в интервале температур 180–210 °С (Co-HY30, Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 200–210 °С (Co-НВ и Co-СаА) и 210–220 °С (Co-НУ6), связанная, вероятно, с капиллярной конденсацией [338].

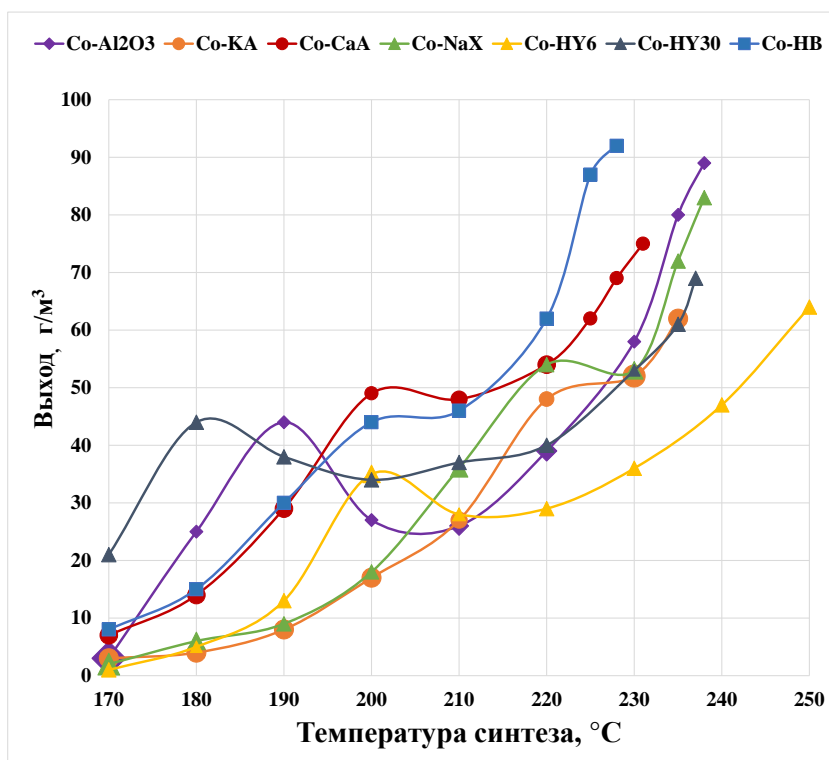


Рисунок 39. Зависимость выхода углеводородов C<sub>5+</sub> от температуры СФТ

Селективность образования метана увеличивалась при увеличении температуры синтеза в присутствии всех исследованных катализаторов (рис. 40). Характер этой зависимости, полученной в присутствии катализаторов на основе Н-форм и катионных цеолитов СаА и NaX, был близок. Однако максимум на зависимостях, полученных в присутствии Co-NaX, Co-НУ6 и Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наблюдался при 230 °С, катализатора на основе цеолита в Са-форме — при 220 °С, в присутствии Co-НВ — при 210 °С и в присутствии Co-НУ30 — в интервале 210–230 °С. В присутствии Co-КА селективность образования метана относительно равномерно увеличивалась во всем интервале температур. Таким образом, несмотря на литературные данные о резком увеличении образования метана при использовании цеолитов в качестве носителей по сравнению с традиционным катализатором синтеза Фишера–Тропша [316, 339], хорошо видно, что селективность в отношении образования метана катализаторов, содержащих цеолиты и бесцеолитный катализаторы мало отличаются. Более того, при температуре выше

220 °С селективность образования метана в присутствии бесцеолитного катализатора выше, чем в присутствии катализаторов, содержащих цеолит НВ и NaX.

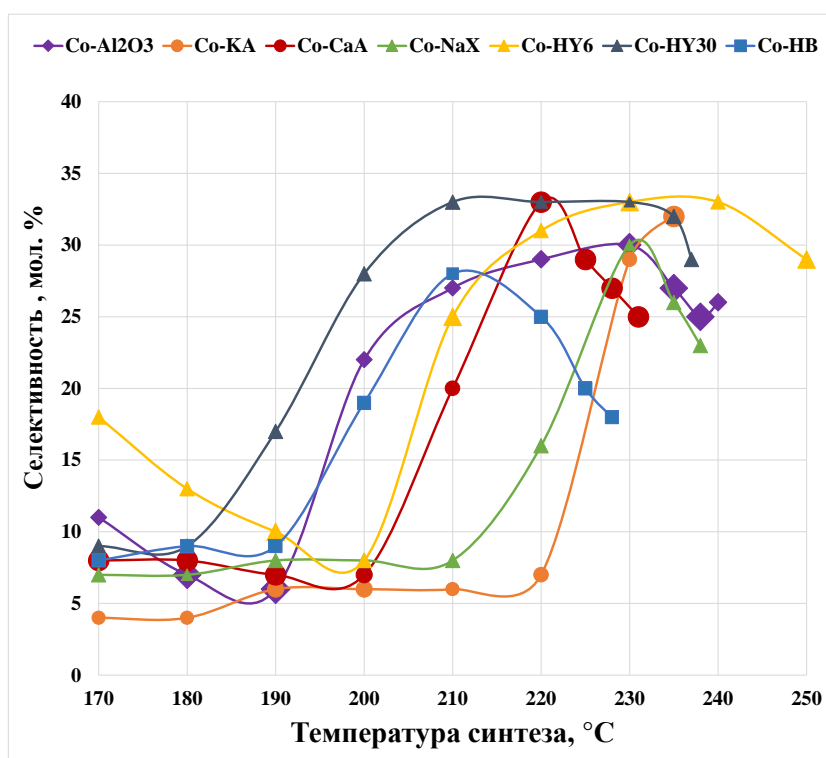


Рисунок 40. Зависимость селективности образования  $\text{CH}_4$  от температуры СФТ

Селективность образования насыщенных углеводородов  $\text{C}_2\text{--C}_4$  увеличивалась при повышении температуры синтеза (рис. 41), а селективность образования ненасыщенных углеводородов — снижалась (рис. 42) в присутствии всех испытанных катализаторов. В присутствии катализаторов на основе цеолитов в Н-форме насыщенные углеводороды  $\text{C}_2\text{--C}_4$  образовывались с большей селективностью во всем интервале температур (рис. 41). В то же время селективность образования ненасыщенных газообразных углеводородов практически не зависела от наличия, типа и формы цеолита в катализаторе и снижался с 5–10 до 1–2 г/м<sup>3</sup> при повышении температуры синтеза со 170 до 230°С (рис. 42). Исключение составил катализатор на основе КА, в присутствии которого выход этих продуктов мало зависел от температуры и составлял 7–8 г/м<sup>3</sup>.

На рисунке 43 представлена зависимость от температуры синтеза селективности образования еще одного побочного продукта —  $\text{CO}_2$ . В присутствии всех катализаторов, кроме Co-HY6 и Co-KA, селективность образования  $\text{CO}_2$  начинала увеличиваться при переходе к 220 °С и далее достигала максимума, который составлял 6,5–9 %, при соответствующей наибольшей температуре. Селективность образования  $\text{CO}_2$  в присутствии Co-HY6 и Co-KA

была наименьшей при 200–210 °С, увеличиваясь до 7 и 10 % соответственно при наибольшей температуре.

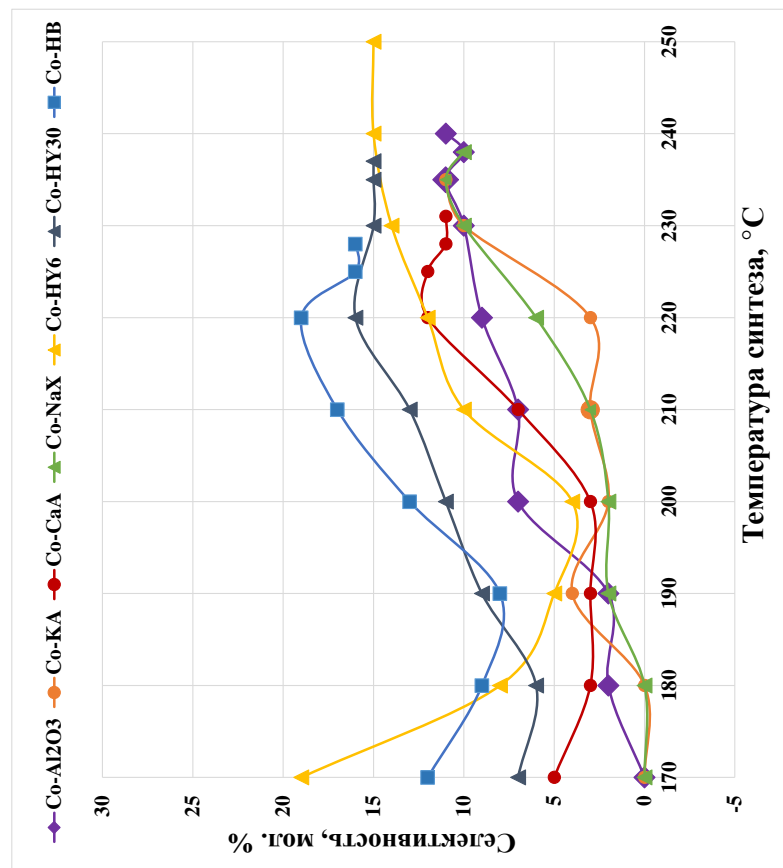


Рисунок 41. Зависимость селективности образования насыщенных углеводородов  $C_2-C_4$  от температуры СФТ

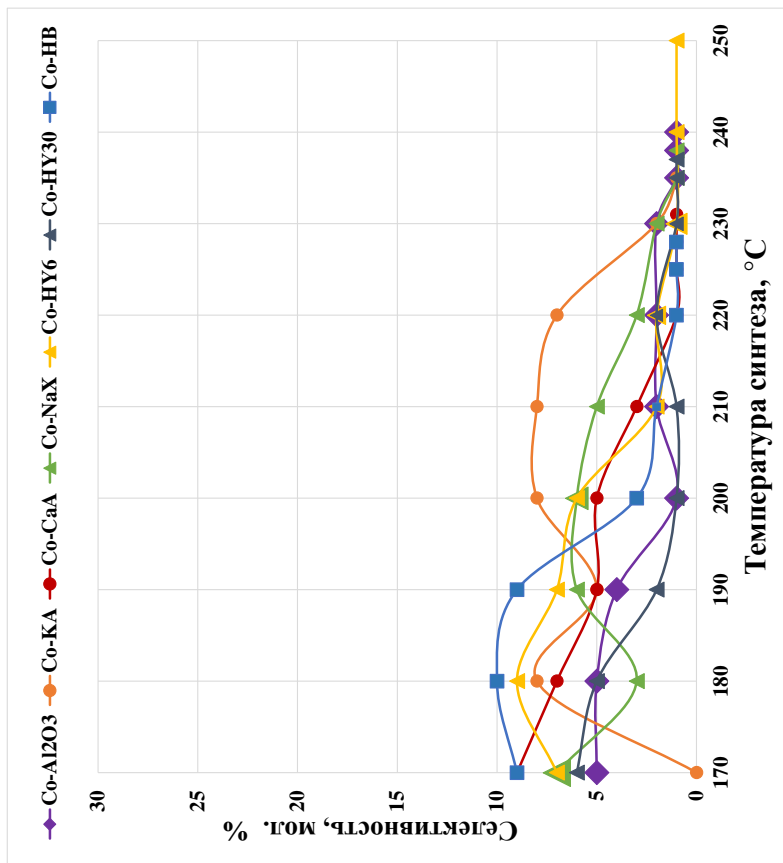


Рисунок 42. Зависимость селективности образования ненасыщенных углеводородов  $C_2-C_4$  от температуры СФТ

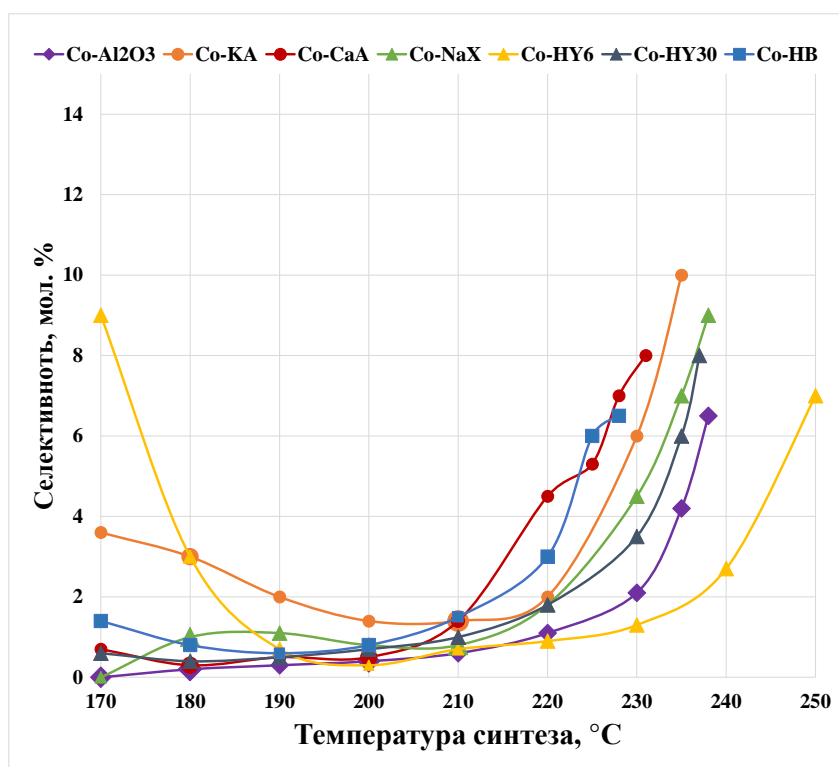


Рисунок 43. Зависимость селективности образования CO<sub>2</sub> от температуры СФТ

В результате анализа данных, полученных во время разработки катализаторов, для каждого были выбраны оптимальные температурные условия при 1000 ч<sup>-1</sup>, соответствующие наибольшему выходу углеводородов C<sub>5+</sub> (табл. 15). Из данных этой таблицы видно, что введение в катализатор цеолитов КА, СаА и НВ привело к снижению оптимальной температуры синтеза, при которой конверсия СО составляла 67–80%. Наибольший выход целевого продукта (92 г/м<sup>3</sup>) был получен в присутствии Со-НВ, наименьший (62 г/м<sup>3</sup>) — в присутствии Со-КА. В присутствии катализатора сравнения, Со-НВ, Со-СаА и Со-NaX селективность образования целевого продукта была несколько выше, составляя 54–58%.

Таблица 15. Основные показатели СФТ при оптимальных температурах для пропиточных катализаторов

Катализатор	Температура, °C	Конверсия СО, %	Выход углеводородов C <sub>5+</sub> , г/м <sup>3</sup>	Селективность образования C <sub>5+</sub> , %	Селективность образования CH <sub>4</sub> , %
Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	238	78	89	57	25
Co-KA	235	67	62	46	32
Co-CaA	231	71	75	54	25
Co-NaX	238	76	83	56	23
Co-HY6	250	68	64	48	29
Co-HY30	237	74	69	47	29
Co-NB	228	80	92	58	18

## Влияние объемной скорости синтез-газа

После окончания процесса разработки катализатора для повышения производительности объемную скорость синтез-газа увеличивали до  $6000 \text{ ч}^{-1}$  с шагом  $1000 \text{ ч}^{-1}$ . При необходимости при таком переходе поднимали и температуру синтеза на  $3\text{--}5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Таким образом, для каждого катализатора были получены зависимости основных показателей процесса Фишера–Тропша от объемной скорости синтез-газа. Так как производительность катализаторов Co-HY6 и Co-KA снижалась при повышении скорости синтез-газа до  $4000 \text{ ч}^{-1}$  и  $5000 \text{ ч}^{-1}$  соответственно, их тестирование при более высоких скоростях не проводили.

На рисунке 44 представлена зависимость конверсии CO от объемной скорости синтез-газа. В присутствии цеолитсодержащих катализаторов конверсия CO была наибольшей при  $2000 \text{ ч}^{-1}$ , достигая 93 % в присутствии Co-CaA, 86 % — Co-NaX, 85 % — Co-HV, 80 % — Co-HY30, снижаясь при дальнейшем повышении скорости синтез-газа. Исключение составили: катализатор Co-KA, в присутствии которого конверсия CO составляла 59–67 % при  $1000\text{--}3000 \text{ ч}^{-1}$ , снижаясь до 47 % при  $5000 \text{ ч}^{-1}$ , и Co-HY6 — в его присутствии конверсия CO составляла 65–68 % при  $1000\text{--}3000 \text{ ч}^{-1}$ , снижаясь до 44 % при  $4000 \text{ ч}^{-1}$ . Характер зависимости, полученной в присутствии бесцеолитного катализатора, заметно отличался: конверсия CO равномерно снижалась с 78 до 53 % при увеличении скорости синтез-газа.

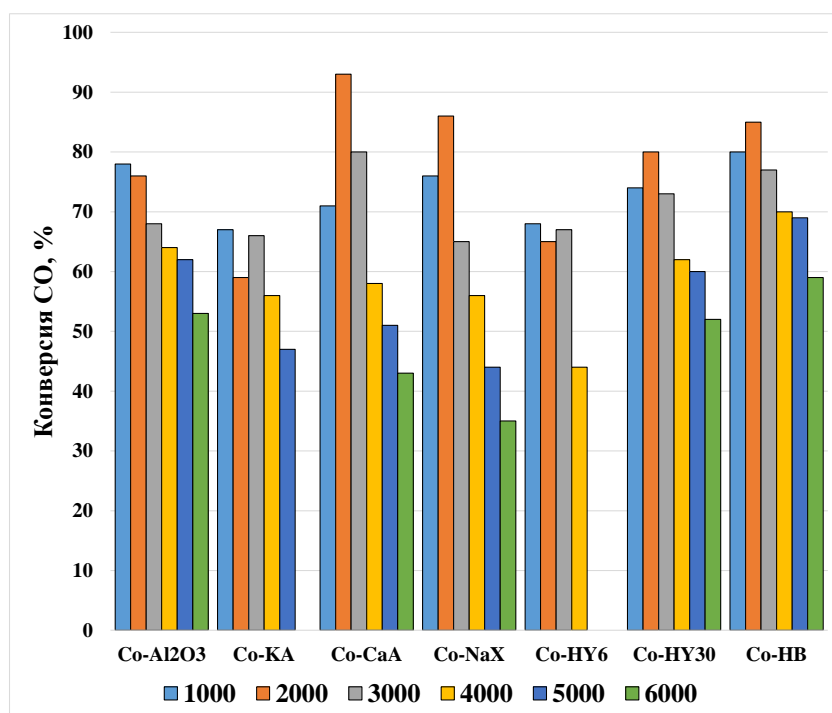


Рисунок 44. Зависимость конверсии CO от объемной скорости синтез-газа

В присутствии бесцеолитного катализатора селективность образования углеводородов C<sub>5+</sub> равномерно снижалась с 57 до 45 % при повышении объемной скорости синтез-газа с 1000

до  $6000 \text{ ч}^{-1}$  (рис. 45), а в присутствии катализатора Co-НУ6 — с 48 % при  $1000 \text{ ч}^{-1}$  до 41 % при  $4000 \text{ ч}^{-1}$ . Характер этой зависимости, полученной в присутствии катализаторов на основе цеолита НВ и катионированных NaX и CaA, был близок. Однако, если в присутствии Co-НВ селективность образования целевого продукта была наибольшей (62 %) при  $2000 \text{ ч}^{-1}$ , снижаясь до 37 % при  $6000 \text{ ч}^{-1}$ , то в присутствии Na- и Ca-форм наибольший показатель (63 и 60 % соответственно) был получен при  $3000\text{--}4000 \text{ ч}^{-1}$  и снижался соответственно до 49 и 55 % при  $6000 \text{ ч}^{-1}$ .

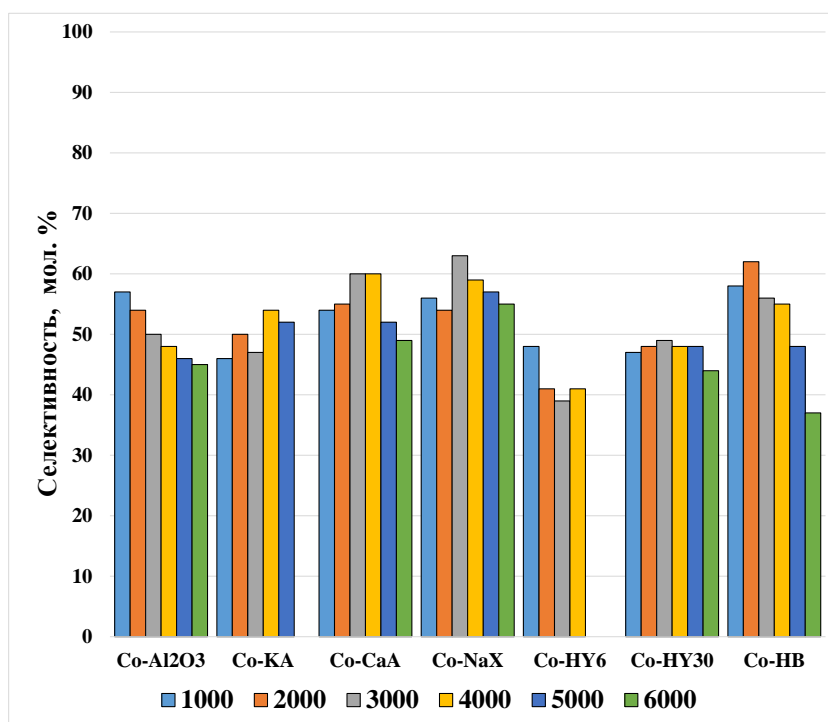


Рисунок 45. Зависимость селективности образования углеводородов  $C_{5+}$  от объемной скорости синтез-газа

В присутствии катализатора Co-НУ30 селективность образования  $C_{5+}$  не зависела от скорости газа в интервале  $1000\text{--}5000 \text{ ч}^{-1}$ , составляя 47–49 %, и снижалась до 44 % при увеличении объемной скорости синтез-газа до  $6000 \text{ ч}^{-1}$  (рис. 45). В присутствии Co-KA этот показатель увеличивался с 46% при  $1000 \text{ ч}^{-1}$  до 52–54% при  $4000\text{--}5000 \text{ ч}^{-1}$ .

Селективность образования метана увеличивалась с ростом объемной скорости синтез-газа в присутствии бесцеолитного катализатора, составляя 25% при  $1000 \text{ ч}^{-1}$  и 30–31% при  $4000\text{--}6000 \text{ ч}^{-1}$  (рис. 46). В присутствии катализаторов, содержащих катионированные цеолиты, зависимость селективности образования метана от скорости синтез-газа характеризовалась наименьшим значением при  $3000\text{--}4000 \text{ ч}^{-1}$ : 18 % (Co-NaX), 20 % (Co-CaA) и 24 % (Co-KA). Наиболее селективным в образовании одного из основных побочных продуктов синтеза во всем интервале объемных скоростей был катализатор на основе цеолита НУ6: в его присутствии этот показатель увеличивался с 29% при  $1000 \text{ ч}^{-1}$  до 32–33% при  $2000\text{--}4000 \text{ ч}^{-1}$ . Несколько ниже



селективность образования метана была получена в присутствии Co-HY30 — 27–30%, которая мало зависела от скорости синтез-газа. Наименее селективным в образовании метана был катализатор Co-HB: в его присутствии этот показатель увеличивался с 17–18% при 1000–4000 ч<sup>-1</sup> до 27% при 6000 ч<sup>-1</sup>.

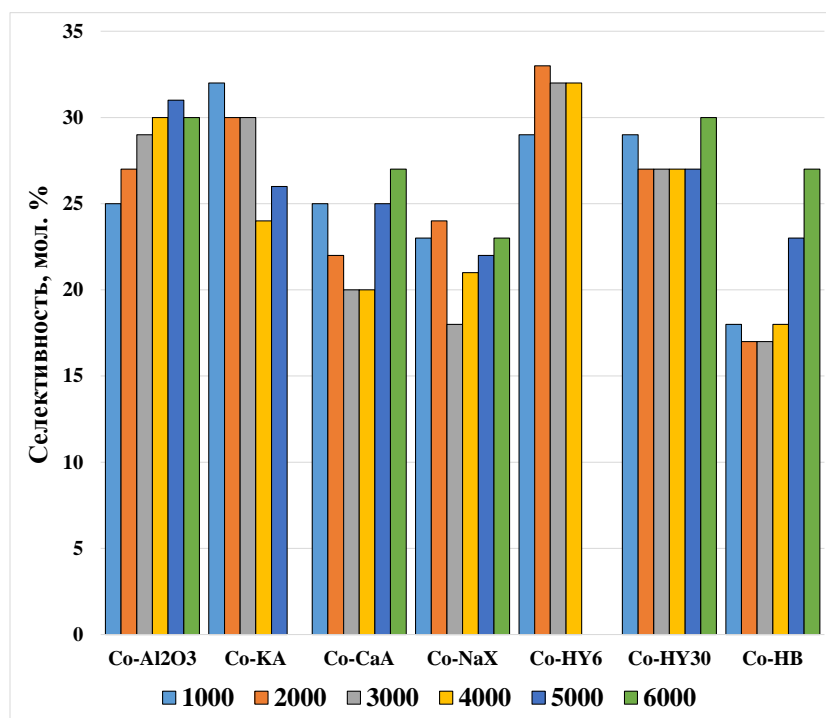


Рисунок 46. Зависимость селективности образования CH<sub>4</sub> от объемной скорости синтез-газа

Зависимость селективности образования насыщенных и ненасыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> от объемной скорости синтез-газа представлена на рисунках 47 и 48 соответственно.

В присутствии катализаторов на основе катионных форм цеолитов и бесцеолитного катализатора селективность образования насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> незначительно зависела от скорости синтез-газа и составляла 10–13 % во всем интервале скоростей (рис. 47). В присутствии катализаторов Co-HY6 и Co-HY30 этот показатель также мало зависел от объемной скорости газа, однако был заметно выше и составлял 15–18 %. В то время как в присутствии катализатора, содержащего цеолит HB, селективность образования насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> увеличивалась при повышении объемной скорости синтез-газа с 14 до 23 %. Таким образом, в присутствии катализаторов на основе катионных форм цеолитов селективность образования насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> была ниже, чем в присутствии образца на основе H-форм цеолитов (рис. 47).

Селективность образования ненасыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> увеличивалась с 1 до 10 % в присутствии катализаторов на основе цеолитов в Ca- и Na-формах при повышении скорости синтез-газа с 1000 до 6000 ч<sup>-1</sup> (рис. 48). В присутствии Co-KA селективность

углеводородов  $C_2-C_4$  увеличивалась с 1 до 4 % при 1000–5000  $ч^{-1}$ . Для бесцеолитного катализатора, Co-НУ6 и Co-НВ с 1 до 7–12 % при увеличении объемной скорости газа с 1000 до 6000  $ч^{-1}$ . А для Co-НУ6 — с 1 до 7 % при увеличении скорости газа с 1000 до 4000  $ч^{-1}$ . По-видимому, увеличение селективности образования газообразных олефинов связано с уменьшением времени контакта и мало зависит от типа и формы цеолита в составе катализатора.

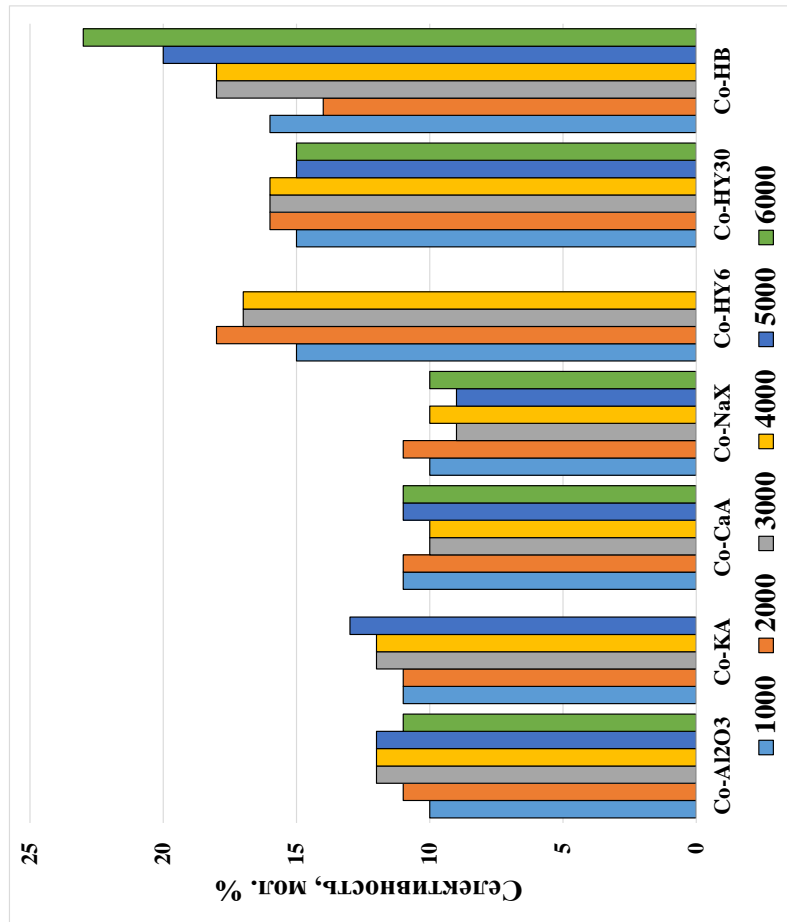


Рисунок 47. Зависимость селективности образования насыщенных углеводородов  $C_2-H_4$  от объемной скорости синтеза газа

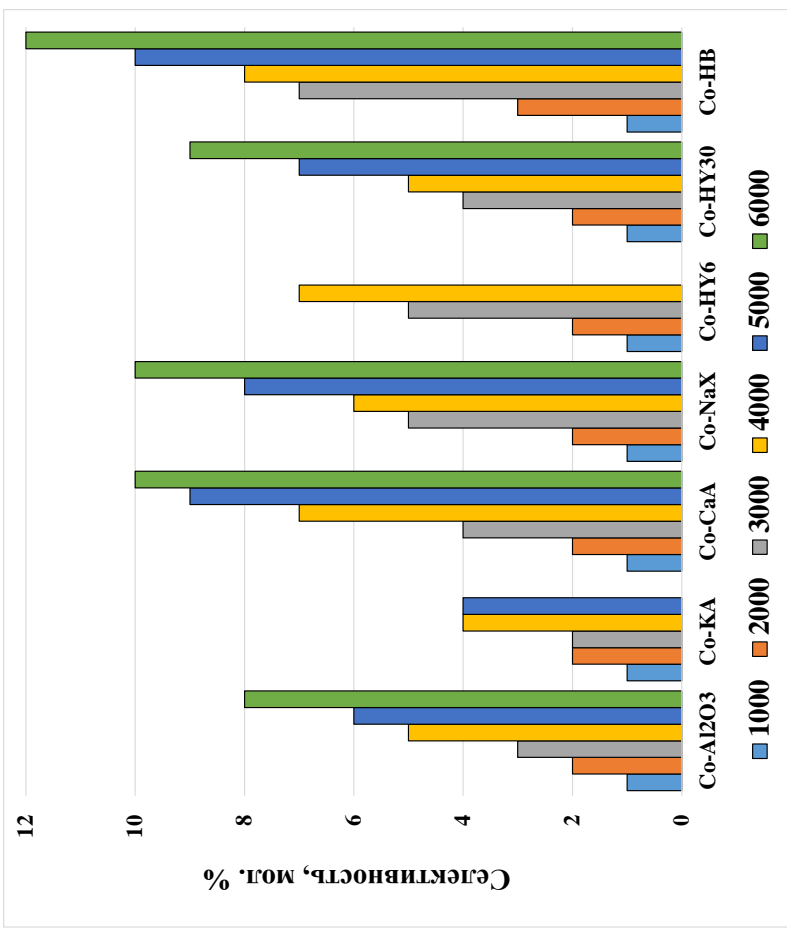


Рисунок 48. Зависимость селективности образования ненасыщенных углеводородов  $C_2-H_4$  от объемной скорости синтеза газа

Селективность образования  $\text{CO}_2$  снижалась с увеличением объемной скорости синтез-газа в присутствии всех цеолитных катализаторов (рис. 49). В присутствии бесцеолитного катализатора этот показатель мало зависел от скорости газа. Наибольшая селективность образования  $\text{CO}_2$  (10 %) была получена в присутствии катализаторов, содержащих катионные формы цеолита, при 1000–3000  $\text{ч}^{-1}$ . При более высоких скоростях (5000–6000  $\text{ч}^{-1}$ ) селективность образования  $\text{CO}_2$  в присутствии большинства катализаторов составляла 2–3 %. Исключение составили катализатор сравнения и образец на основе цеолита КА, в присутствии которых этот показатель составил 5–6%.

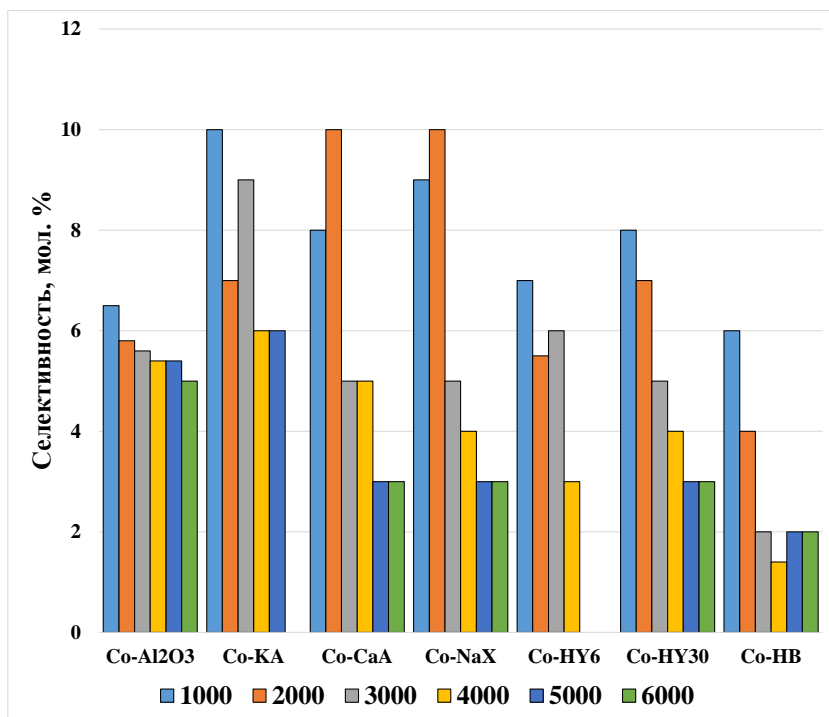


Рисунок 49. Зависимость селективности образования  $\text{CO}_2$  от объемной скорости синтез-газа

Производительность катализаторов увеличивалась в присутствии всех испытанных катализаторов при повышении объемной скорости синтез-газа до 3000–5000  $\text{ч}^{-1}$  (рис. 50), тогда как дальнейшее повышение нагрузки по синтез-газу не всегда приводило к повышению этого показателя. Наибольшей производительностью по целевому продукту отличался катализатор Co-NB (290  $\text{кгC}_{5+}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ ). Несколько ниже (246–264  $\text{кгC}_{5+}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ ) была производительность катализатора сравнения и композитов на основе CaA и HY30. Наименее производительным был катализатор на основе цеолита HY6 — 144  $\text{кгC}_{5+}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ .

Удельная активность всех катализаторов увеличивалась при повышении объемной скорости синтез-газа (рис. 51). Интересно отметить, что, если при 1000  $\text{ч}^{-1}$  этот показатель мало зависел от состава катализатора, составляя 22–31  $\text{мкмольCO}/(\text{гCo} \cdot \text{с})$ , то при 6000  $\text{ч}^{-1}$  он изменялся в широком диапазоне (58–105  $\text{мкмольCO}/(\text{гCo} \cdot \text{с})$ ). Так, удельная активность

катализатора сравнения увеличивалась до 97 мкмольСО/(гСо·с), катализатора на основе цеолита НВ — 105 мкмольСО/(гСо·с), а СаА — 102 мкмольСО/(гСо·с). Несколько менее активными были катализаторы на основе NaX и НУ30 — 87–94 мкмольСО/(гСо·с). Наименьшей удельной активностью характеризовался катализатор Со-НУ6 — 67 мкмольСО/(гСо·с) при 3000 ч<sup>-1</sup>.

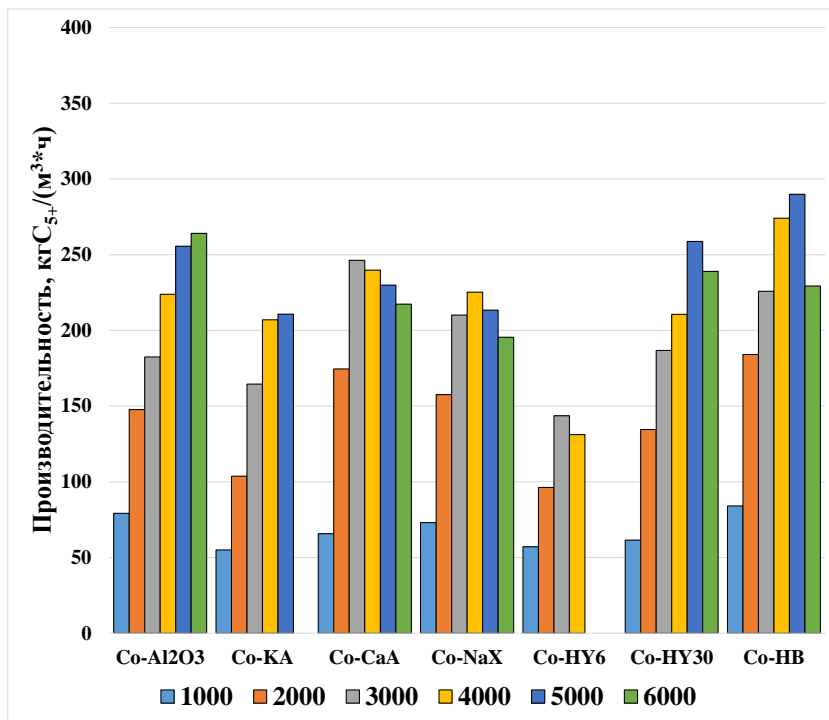


Рисунок 50. Зависимость производительности углеводородов C<sub>5+</sub> от объемной скорости синтез-газа

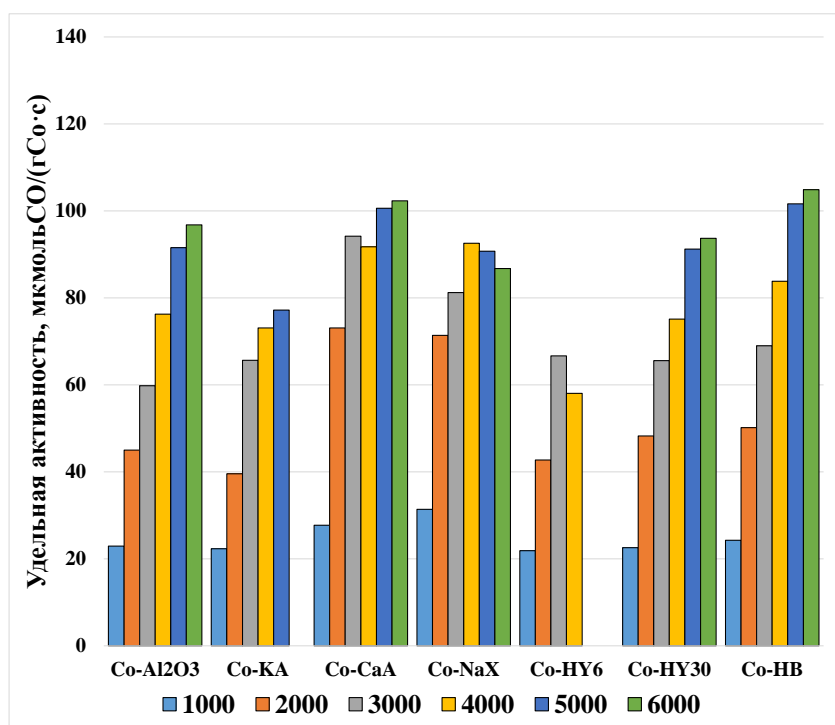


Рисунок 51. Зависимость удельной активности катализатора от объемной скорости синтез-газа

Таким образом, все приготовленных методом влажного смешения катализаторы, независимо от свойств цеолита, были активны в синтезе Фишера–Тропша. Введение в состав катализатора цеолитов HY30 и NB привело к повышению производительности по целевому продукту, хотя и не столь заметному, как при приготовлении катализаторов пропиткой. Наиболее селективными в образовании синтетической нефти были катализаторы на основе NB, CaA и NaX, а активными — на основе NB и CaA.

Состав углеводородов C<sub>5+</sub>

Состав углеводородов C<sub>5+</sub> также зависел от свойств цеолита в составе катализатора и объемной скорости синтез-газа (рис. 52–57). Так, содержание фракции C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> в этих продуктах увеличивалось при повышении объемной скорости в присутствии всех катализаторов (рис. 52). Наибольшее количество этой фракции было получено в присутствии Co-NB при 6000 ч<sup>-1</sup> — 86 %. В присутствии катализаторов на основе катионных форм цеолитов углеводороды C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> образовывались не столь активно: наибольшее их содержание в синтетической нефти составляло 71 % и было получено в присутствии Co-CaA при 3000 ч<sup>-1</sup>, наименьшее 40% — в присутствии Co-KA при 2000 ч<sup>-1</sup>.

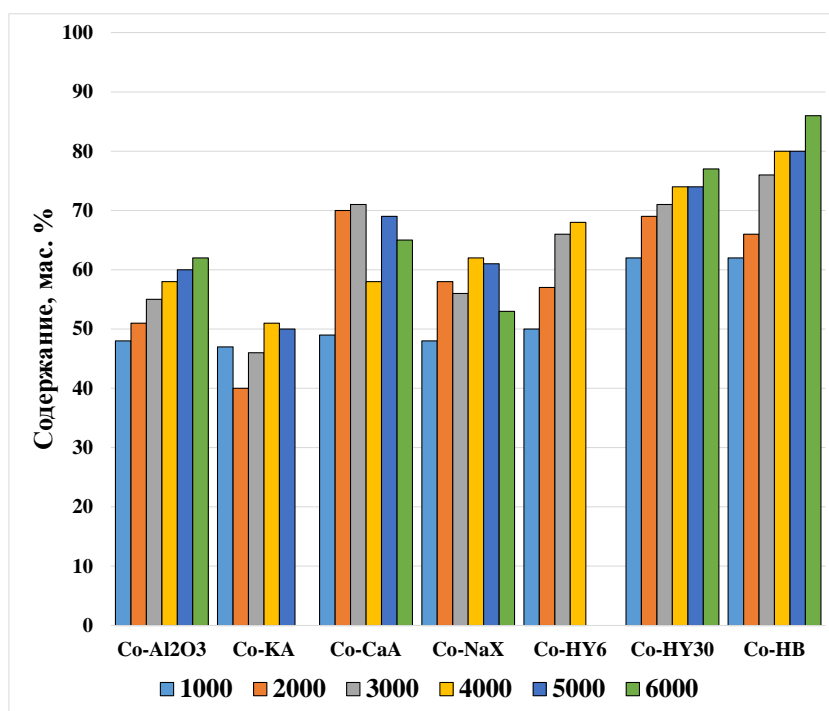


Рисунок 52. Зависимость содержания фракции  $C_5-C_{10}$  от объемной скорости синтез-газа

Содержание фракции  $C_{11}-C_{18}$  в жидких углеводородах наиболее заметно снижалось при повышении объемной скорости синтез-газа в присутствии бесцеолитного катализатора и катализаторов, содержащих цеолиты в H-форме (рис. 53). Наибольшее количество этой фракции было получено в присутствии катализатора Co-KA (46 %) при  $2000 \text{ ч}^{-1}$ , а наименьшее — в присутствии Co-NB (14 %) при  $6000 \text{ ч}^{-1}$ . Интересно отметить, что при повышении модуля цеолита FAU доля этих продуктов в синтетической нефти снижалась, как и при увеличении заряда катиона в цеолите A.

Содержание углеводородов  $C_{19+}$  в синтетической нефти снижалось при увеличении скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов, кроме Co-KA и Co-NaX (рис. 54). Наименьшее количество этих углеводородов содержалось в жидких углеводородах, полученных в присутствии Co-NB — 1–3 %. Наибольшее — в присутствии катализатора на основе цеолита в катионной форме Co-KA (10–14 мас. %).

Таким образом, введение высокомодульных цеолитов в H-форме в состав композитного катализатора, приготовленного смешением, привело к увеличению содержания в синтетической нефти фракции  $C_5-C_{10}$  не менее чем в 1,2 раза (HY30 и NB) по сравнению с бесцеолитным катализатором. Использование катализатора на основе цеолита KA, приготовленного методом смешения, позволяет снизить содержание в синтетической нефти фракции  $C_5-C_{10}$  в 1,3 раза по сравнению с бесцеолитным катализатором и увеличить

содержание фракции  $C_{11}-C_{18}$  в получаемом продукте — до 1,5 раз. А замена катиона К на Са в цеолите А позволяет несколько снизить выход высокомолекулярных продуктов.

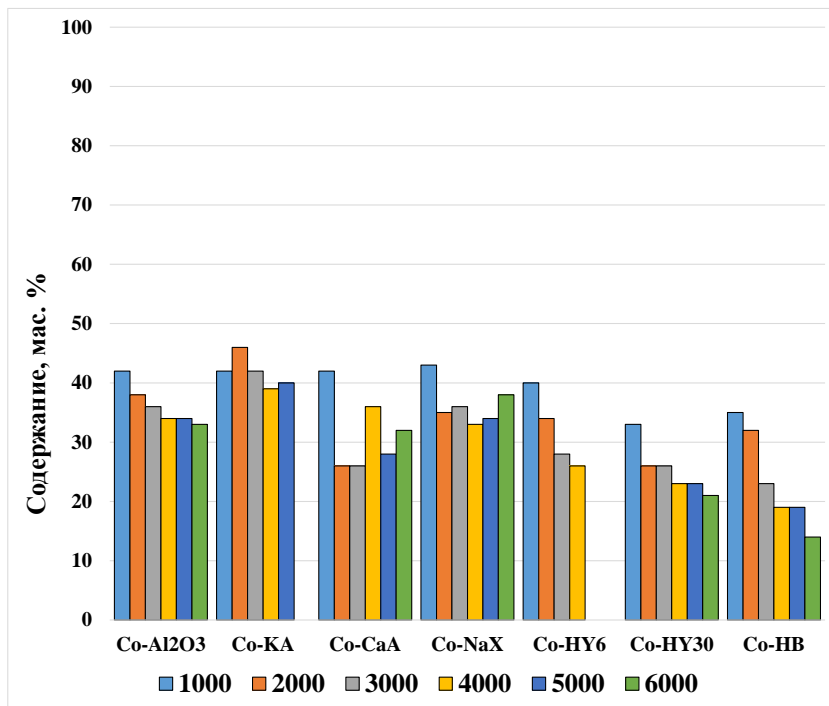


Рисунок 53. Зависимость содержания фракции  $C_{11}-C_{18}$  от объемной скорости синтез-газа

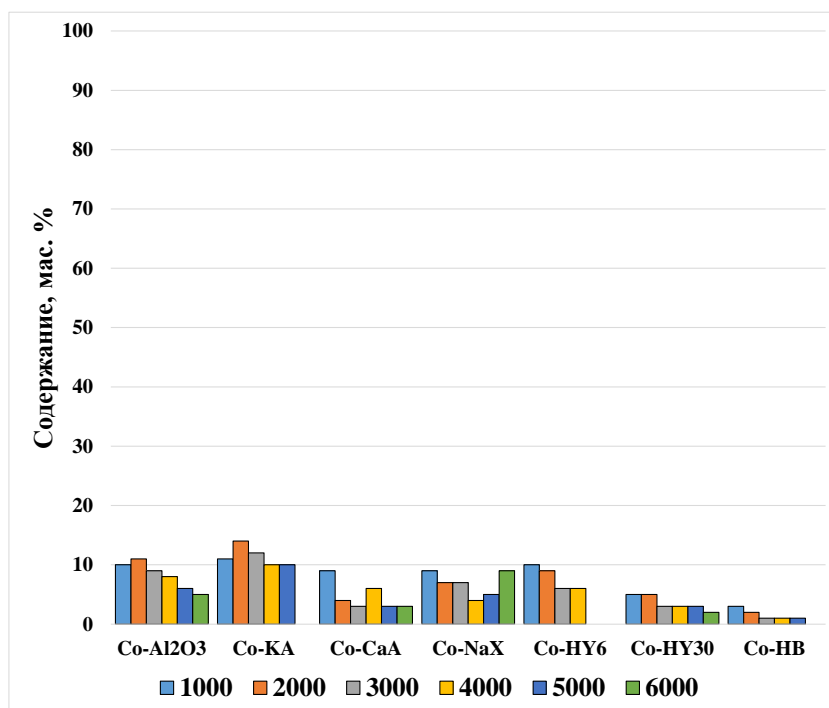


Рисунок 54. Зависимость содержания фракции  $C_{19+}$  от объемной скорости синтез-газа



Групповой состав углеводородов, который отвечает за качество получаемого целевого продукта, также зависел от свойств цеолита в составе кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша (рис. 55–57). Так, содержание олефинов в углеводородах  $C_{5+}$  увеличивалось с повышением объемной скорости синтеза-газа в присутствии всех катализаторов (рис. 55). Вероятно, это связано со снижением времени контакта продуктов синтеза и центров реадсорбции. Наибольшее содержание олефинов в синтетической нефти было получено в присутствии катализаторов на основе высокомодульных цеолитов в H-форме — Co-NВ и Co-НУ30, которое достигало 40 %. В присутствии Co-СаА образовывались жидкие углеводороды, содержащие 26 мас. % олефинов — это количество было наибольшим по сравнению с другими катионированными цеолитами. Наименьшее содержание олефинов в синтетической нефти было получено в присутствии Co-КА — 12 %.

Содержание нормальных парафинов в синтетической нефти, напротив, снижалось при увеличении объемной скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов (рис. 56). Причем введение СаА и NaX в катализатор мало влияло на выход n-парафинов  $C_{5+}$ , а введение КА — приводило к увеличению их содержания. В присутствии катализаторов, содержащих катионные формы цеолита, содержание n-парафинов в углеводородах  $C_{5+}$  снижалось с 87–91 до 65–79 % при повышении объемной скорости синтез-газа с 1000 до 5000–6000 ч<sup>-1</sup>. В присутствии катализаторов на основе H-форм цеолитов образовывалось до 2 раз меньше n-парафинов  $C_{5+}$  по сравнению с бесцеолитным катализатором. Наименьшее их количество было получено в присутствии Co-NВ и составило 42–58 %. Интересно отметить, что повышение модуля цеолита НУ способствовало снижению доли n-парафинов в синтетической нефти.

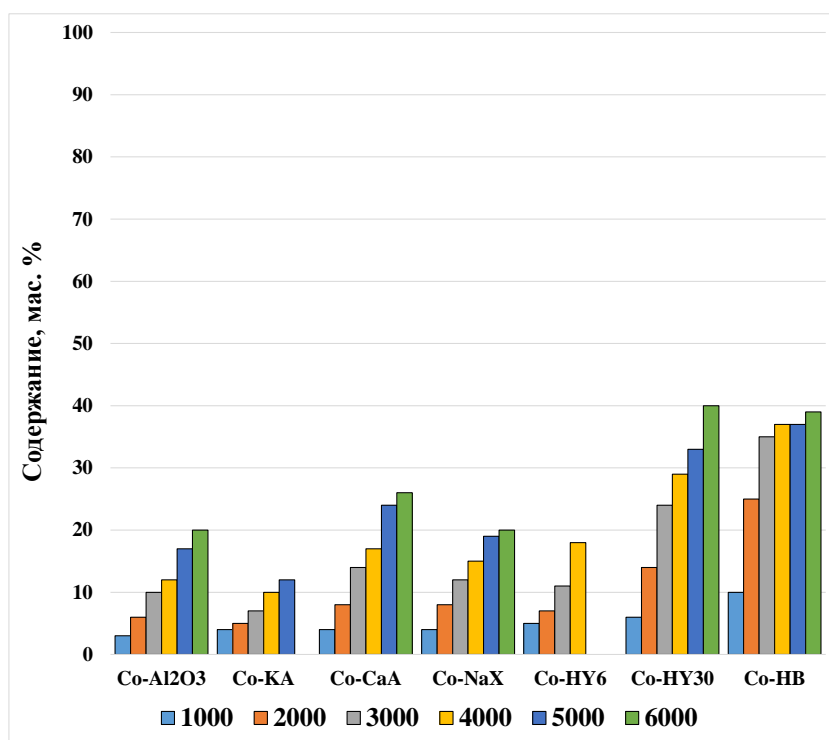


Рисунок 55. Зависимость содержания олефинов от объемной скорости синтез-газа

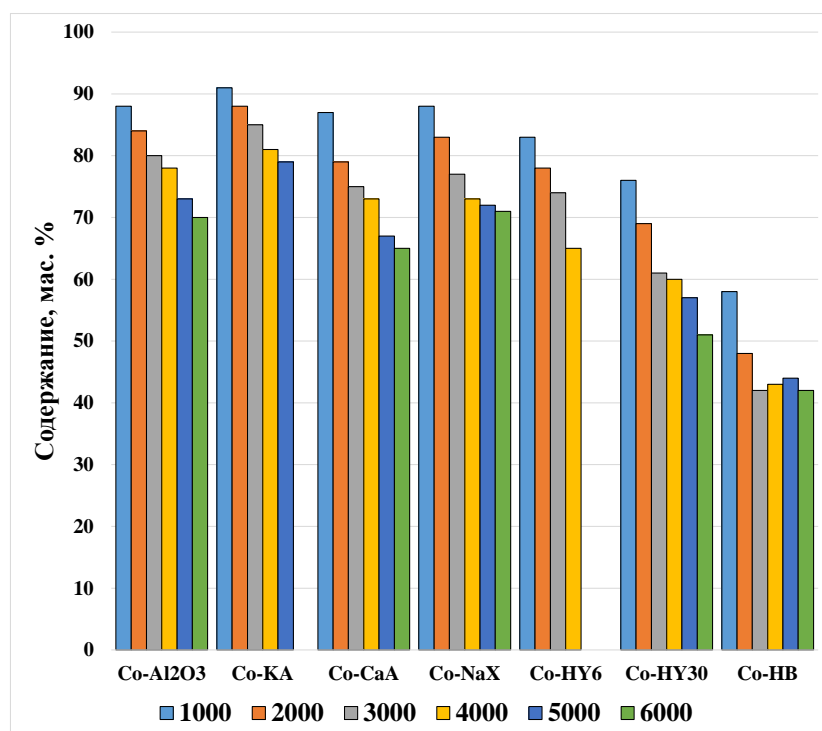


Рисунок 56. Зависимость содержания n-парафинов от объемной скорости синтез-газа

Содержание изопарафинов в углеводородах C<sub>5+</sub> также зависело от формы цеолита, входящего в состав катализатора (рис. 57). Доля этих продуктов в синтетической нефти, полученной в присутствии бесцеолитного катализатора, не зависела от объемной скорости

синтез-газа и составляла ~10 %. В присутствии катализаторов на основе катионных форм цеолитов были получены жидкие углеводороды, содержание изопарафинов в которых мало зависело от объемной скорости синтез-газа и составляло 7–9 % для Co-KA, 9–14 % для Co-CaA и 9–11 % для Co-NaX. В присутствии катализатора на основе низкомодульной H-формы цеолита Y содержание изопарафинов в синтетической нефти увеличивалось с 12 до 17 % при повышении скорости газа с 1000 до 4000 ч<sup>-1</sup>, а в присутствии Co-HY30 и Co-HB — снижалось с 18 до 9 % и с 32 до 19 % при увеличении объемной скорости синтез-газа с 1000 до 6000 ч<sup>-1</sup>.

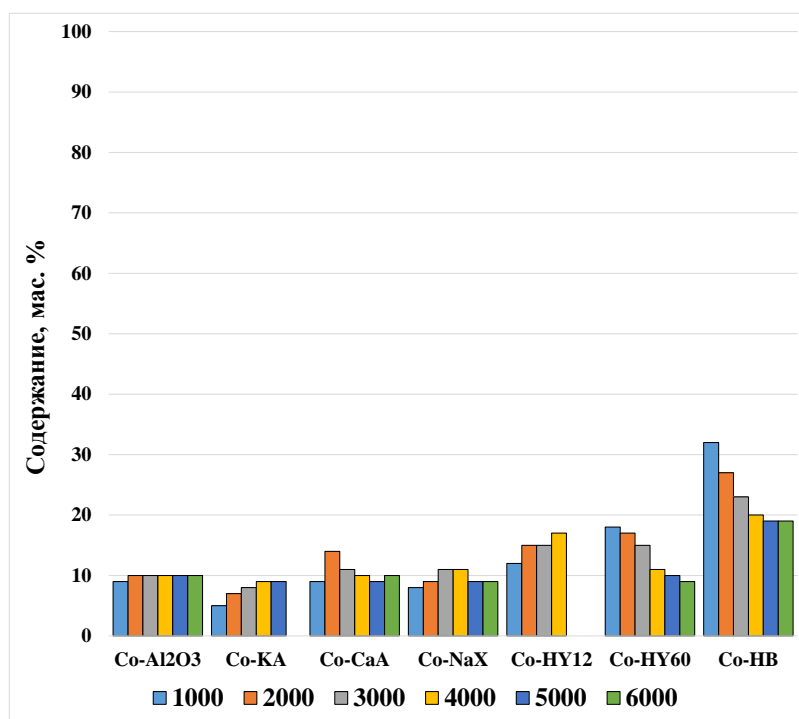


Рисунок 57. Зависимость содержания изопарафинов от объемной скорости синтез-газа

Таким образом, введение цеолитов в катионной форме в состав катализаторов, приготовленных методом влажного смешения, оказывает незначительное влияние на групповой состав синтетической нефти, полученной при скорости синтез-газа ниже 4000 ч<sup>-1</sup>. Однако при повышении нагрузки по синтез-газу очевидно, что введение в состав композитного катализатора узкопористого цеолита А, катионированного щелочным металлом, приводит к снижению доли олефинов в углеводородах C<sub>5+</sub> в 1,4 раза, а замена одновалентного иона на двухвалентный в этом цеолите, напротив, увеличивает долю олефинов в 1,4 раза по сравнению с бесцеолитным катализатором. Введение цеолита NaX в состав катализатора СФТ методом влажного смешения не оказывает видимого влияния на групповой состав синтетической нефти даже при скорости газа 4000–6000 ч<sup>-1</sup>. Введение высокомодульных цеолиов типа Y и B в состав катализатора смешения приводит к увеличению доли олефинов и изопарафинов и снижению доли n-парафинов в составе синтетической нефти.

### 3.1.4 Содержание металлического алюминия в катализаторах

В таблице 16 приведены данные о содержании металлического алюминия в испытанных катализаторах до и после 120 ч синтеза. Интересно отметить, что в присутствии бесцеолитных катализаторов сравнения около 60 % металлического алюминия окислилось в условиях синтеза, независимо от способа приготовления. При этом металлический алюминий в составе всех катионированных цеолитов окислялся в разной степени, причем корреляция с катионом или способом приготовления катализатора отсутствует. Можно только отметить, что металлический алюминий в катализаторе смешения на основе КА окислился в условиях синтеза наиболее существенно (на 72 %).

В катализаторах на основе цеолитов в Н-форме вне зависимости от метода введения кобальта содержание металлического алюминия за время проведения синтеза снижалось значительно меньше: на основе НУ6 — на 11–24 %, на основе НУ30 — на 5–23 % и на основе НВ — на 5–12 %,

Таблица 16. Содержание металлического алюминия в катализаторах

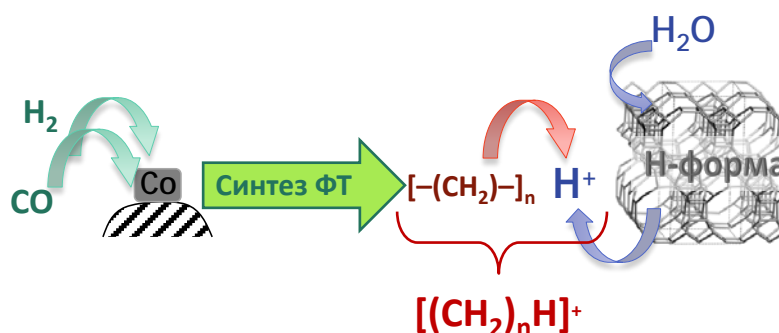
Название	Содержание $Al_{мет}$ , мас. %		%
	До синтеза	После синтеза	
Пропиточные катализаторы			
Co/ $Al_2O_3$	27	11	59
Co/CaA	33	18	45
Co/NaX	29	10	66
Co/НУ6	27	24	11
Co/НУ30	26	20	23
Co/НВ	25	22	12
Катализаторы смешения			
Co- $Al_2O_3$	38	14	63
Co-КА	39	11	72
Co-CaA	40	19	52
Co-NaX	38	21	45
Co-НУ6	37	28	24
Co-НУ30	38	36	5
Co-НВ	37	35	5

Как видно из данных таблицы 16, цеолиты в Н-форме препятствует окислению входящего в состав композита металлического алюминия, что может быть связано с конкурентной адсорбцией углеводородов и воды на цеолите. В разделе 1.4.3 настоящей работы подробно обсуждены вопросы конкурентной сорбции цеолитами воды и углеводородов из водно-углеводородных смесей. В частности, показано, что по классификации [224–226] высокомодульные цеолиты в Н-форме принято относить к гидрофобным (олеофильным), а цеолиты типа FAU и LTA в катионированных щелочными и щелочноземельными металлами

формах — к гидрофильным (олеофобным). Можно предположить, что в присутствии олеофильных цеолитов в Н-форме пленка образовавшихся углеводородов закрывает поверхность катализатора от проникновения паров воды и окисления металлического алюминия.

Таким образом, олеофильный цеолит в составе катализатора СФТ способен предотвращать окислительное воздействие воды синтеза на активную кобальт-содержащую поверхность катализатора, а именно снизить окисление активного металла и степень его взаимодействия с носителем [172]. При этом возможно увеличение срока жизни катализатора без потери активности и селективности [346].

Кроме того, в работах [287–289] показано, что высококремнеземные цеолиты в Н-форме способны образовывать дополнительные кислотные центры Бренстеда в присутствии молекул воды. Этим можно объяснить отличие в составе продуктов, образующихся в присутствии катализатора на основе цеолита НВ и НУ30, поскольку превращения углеводородов в СФТ протекают именно на Бренстедовских центрах цеолитов [183, 266, 309, 316, 343, 347–350] (рис. 58).



**Рисунок 58.** Схематическое представление участия воды синтеза ФТ в присутствии цеолита НВ

Таким образом, использование цеолитов в составе композитного кобальтового катализатора может позволить контролировать гидрофобность/гидрофильность межфазной поверхности катализатор–продукты и влиять на состав синтетической нефти.

### **3.1.5 Сравнительный анализ показателей синтеза и состава углеводородов C<sub>5+</sub> в зависимости от способа приготовления катализатора и свойств цеолита**

Большинство катализаторов, независимо от способа приготовления, наличия цеолита, его типа и формы, были активны в синтезе Фишера–Тропша. Исключение составил

пропиточный катализатор на основе цеолита КА, конверсия СО в присутствии которого не превышала 19 % даже при 230°C.

Наиболее производительным и селективным был пропиточный катализатор на основе цеолита НВ. Среди катализаторов на основе цеолитов в катионной форме — пропиточный Со/СаА был более производительным при высоких нагрузках по синтез-газу, и, независимо от способа приготовления, на основе NaX — более селективными.

Таким образом, способ введения кобальта в катализатор синтеза Фишера–Тропша оказывает влияние на производительность катализатора. Так, в присутствии пропиточных катализаторов производительность по целевому продукту от скорости синтез-газа увеличивается, а в присутствии катализаторов, приготовленных методом влажного смешения, — мало зависит от скорости газа в диапазоне 4000–6000 ч<sup>-1</sup>. Вероятно, это связано с тем, что контакт между теплопроводящей добавкой (металлическим алюминием) и кристаллитами кобальта в присутствии пропиточных катализаторов лучше, чем в присутствии катализаторов смешения.

На рисунке 59 приведены микрофотографии поверхности катализаторов Со/НВ и Со-НВ, полученные растровой электронной микроскопией. Химический состав областей, отраженных на электронных микрофотографиях, определен при помощи энергорассеивающей рентгеновской спектроскопии (EDS). На поверхности катализаторов хорошо видны чешуйки металлического алюминия. На фотографии на рисунке 59а) хорошо видно, что и чешуйки и остальная поверхность гранул пропиточного катализатора покрыта частицами оксида Со, придающими поверхности чешуек матовый оттенок. На поверхности композита Со–НВ между чешуйками алюминия можно видеть светлые и темные частицы соответственно цеолита и скелетного кобальта (рис. 59б). Таким образом, в цеолитсодержащих катализаторах, приготовленных методом пропитки, образуется более развитая система контактов между активным и теплопроводящим компонентами.

Очевидно, что цеолит влияет не только на селективность и производительность катализатора, в состав которого он входит, но и на состав продуктов, образующихся в синтезе

Фишера–Тропша. Причем это влияние зависит от типа и формы входящего в состав катализатора цеолита.

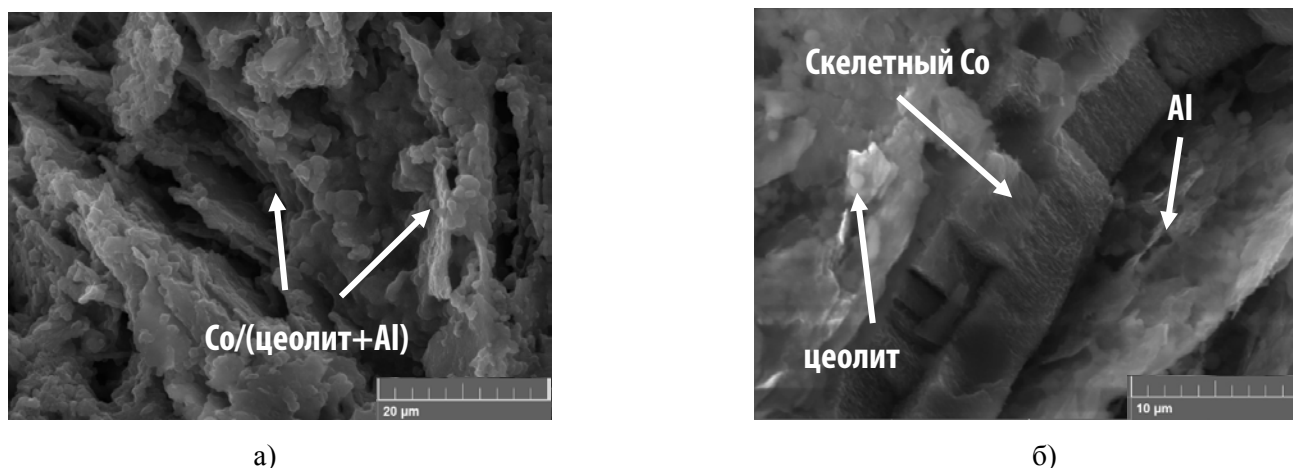


Рисунок 59. Электронные микрофотографии поверхности катализаторов Co/НВ (а) и Co-НВ (б)

В таблицах 17 и 18 приведены групповой состав фракций C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>–C<sub>18</sub>, C<sub>9</sub>–C<sub>14</sub> и высокомолекулярных углеводородов C<sub>19+</sub>, полученных в присутствии испытанных цеолитсодержащих катализаторов.

Таблица 17. Состав жидких продуктов СФТ, полученных в присутствии пропиточных катализаторов

		Co/CaA	Co/NaX	Co/HY6	Co/HY30	Co/НВ
мас. %						
C <sub>5</sub> –C <sub>10</sub>	олефины	17,4	12,8	21,6	27,7	34,6
	н-парафины	39,8	39,2	43,1	36,8	26,1
	изопарафины	4,7	3	9	9	16,7
	Σ	61,9	55	73,7	73,5	77,4
C <sub>9</sub> –C <sub>14</sub>	олефины	6,4	4,8	6,0	8,1	9,8
	н-парафины	31,0	36,5	23,0	21,9	14,0
	изопарафины	5,3	3,9	6,5	8,2	17,8
	Σ	42,7	45,2	35,5	38,2	41,6
C <sub>11</sub> –C <sub>18</sub>	олефины	2,2	1,7	1,9	1,9	1,8
	н-парафины	25,3	32,4	16,3	16,4	9,4
	изопарафины	5,3	3,5	4,4	5,8	11
	Σ	32,8	37,6	22,6	24,1	22,2
C <sub>19+</sub>	олефины	0	0	0	0	0
	н-парафины	4,9	7,4	3,1	2,4	0,4
	изопарафины	0,4	0	0,6	0	0
	Σ	5,3	7,4	3,7	2,4	0,4

Из данных, приведенных в таблице 17, видно, что пропиточные катализаторы на основе цеолитов в Н-форме можно использовать для получения компонентов моторных топлив, содержащих 74–77 % фракции C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> (близкой по температурам кипения к прямогонной

бензиновой). В присутствии Co/HB образуется фракция C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>, содержащая 26 % n-парафинов, 17 % изопарафинов и 35 % олефинов. Олефины C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> являются ценным химическим сырьем, в частности, могут быть использованы в процессе изомеризации для увеличения октанового числа бензина. Количество высокомолекулярных углеводородов в синтетической нефти, полученной в присутствии пропиточных катализаторов на основе цеолитов в H-форме, не превышало 4 %. По активности в образовании углеводородов C<sub>19+</sub> в жидких углеводородах эти катализаторы можно расположить в следующем ряду: Co/HB < Co/HY30 ≤ Co/HY6. Высокомолекулярные продукты были представлены насыщенными парафинами нормального строения.

В присутствии пропиточных катализаторов на основе катионных форм цеолитов образовывалась синтетическая нефть, содержащая 43–45% фракции C<sub>9</sub>–C<sub>14</sub> и 33–38 % фракции C<sub>11</sub>–C<sub>18</sub> (близких по температурам кипения к прямогонной керосиновой и дизельной фракциям, соответственно) с низким содержанием олефинов — 2–6 % и изопарафинов — ~5 %. Высокое содержание n-парафинов способствует получению дизельной фракции с высоким центановым числом. Высокомолекулярные продукты были представлены насыщенными парафинами нормального строения.

В присутствии катализаторов смешения на основе высокомолекулярных цеолитов в H-форме — HY30 и HB — образовывалась синтетическая нефть, содержащая 75–80 % фракции C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> (табл. 18). Групповой состав этой фракции был схож с тем, который был получен в присутствии соответствующих пропиточных катализаторов: 30–36 % олефинов, 32–38% n-парафинов и 6–12 % изопарафинов. Следует отметить, что изомеризация в присутствии пропиточных катализаторов протекала более активно.

Содержание фракции C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> в жидких углеводородах, полученных в присутствии катализатора на основе низкомолекулярного цеолита HY6 и цеолита A в Ca форме, составляло 67–69 %. Содержание n-парафинов во фракции C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> при этом было 41–43 %. Однако по сравнению с Co-HY6 в присутствии Co-CaA образовывалось в 1,3 раза больше олефинов C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> и в 2 раза меньше изопарафинов C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>. В присутствии Co-HB не образовывалось высокомолекулярных углеводородов. Содержание углеводородов C<sub>19+</sub> в синтетической нефти, полученной в присутствии Co-HY30 и Co-CaA составляло ~3 %, а Co-HY6 — в 2 раза больше.



**Таблица 18. Состав жидких продуктов СФТ, полученных в присутствии катализаторов смешения**

		Со-КА	Со-СаА	Со-NaX	Со-НУ6	Со-НУ30	Со-НВ
		мас. %					
C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	олефины	10,7	21,5	16,5	16,8	30,4	35,7
	н-парафины	35,2	43,0	40,1	40,7	38,2	32,4
	изопарафины	3,5	4,7	4	9,9	6,3	12,3
	∑	49,4	69,2	60,6	67,4	74,9	80,4
C <sub>9</sub> -C <sub>14</sub>	олефины	4,2	7,0	6,2	4,5	9,6	8,6
	н-парафины	35,6	30,0	33,5	25,8	21,6	15,9
	изопарафины	5,0	5,0	4,8	9,5	5,1	11,8
	∑	44,8	42,0	44,5	39,8	36,3	36,3
C <sub>11</sub> -C <sub>18</sub>	олефины	1,4	2,2	2,1	1	2,9	1,2
	н-парафины	33,8	21,2	27,3	18,7	16,1	10,8
	изопарафины	5,2	4,8	5	6,5	3,5	6,9
	∑	40,4	28,2	34,4	26,2	22,5	18,9
C <sub>19+</sub>	олефины	0	0	0	0	0	0
	н-парафины	10,2	2,6	4,8	5,7	2,6	0,7
	изопарафины	0	0	0,2	0,7	0	0
	∑	10,2	2,6	5	6,4	2,6	0,7

В присутствии катализаторов смешения, содержащих цеолиты в катионной форме образовывалось до 45 % фракции C<sub>9</sub>–C<sub>14</sub>, содержащей 30–36 % нормальных парафинов и до 5 % изопарафинов. Содержание олефинов составило 4–7 %.

В присутствии катализаторов смешения на основе катионных форм цеолита КА и NaX образовывалось до 40 % фракции C<sub>11</sub>–C<sub>18</sub>, содержащей ~2 % олефинов и ~5 % изопарафинов. Содержание углеводородов C<sub>19+</sub> в синтетической нефти, полученной в присутствии Со-КА, было выше в 2 раза, полученной чем в присутствии Со-NaX. Высокомолекулярные продукты были представлены насыщенными парафинами нормального строения.

Групповой состав синтетической нефти зависел не только от типа цеолита, но также, хотя и в меньшей степени, от способа введения кобальта в состав катализатора. Так, введение активного металла в состав катализатора на основе катионированных цеолитов влажным смешением приводит к получению синтетической нефти, содержащей больше олефинов, чем в присутствии соответствующих пропиточных катализаторов (табл. 17 и 18).

При изменении способа введения кобальта в катализатор на основе высокомолекулярных цеолитов НВ и НУ30 с пропитки на смешение содержание олефинов в составе синтетической нефти изменялось мало, нормальных парафинов — увеличивалось, а изопарафинов — уменьшалось. Возможно, в случае пропиточного катализатора более активно протекает вторичная реакция изомеризации углеводородов на близкорасположенных центрах цеолита в Н-форме [347, 350]. Исключение составил катализатор на основе низкомолекулярного цеолита НУ6. В его присутствии количество изопарафинов не зависело от метода приготовления

катализатора, а олефинов было больше в присутствии пропиточного в 1,3 раза. Таким образом, групповой состав углеводородов  $C_{5+}$  зависит от количества доступных металлических и цеолитных центров и их взаимного расположения.

Низкое содержание олефинов и изопарафинов в синтетической нефти, полученной в присутствии катализаторов, содержащих цеолиты в катионированной щелочными металлами форме, позволяет предположить, что вторичные превращения углеводородов на этих цеолитах протекают преимущественно по мономолекулярному механизму [351–352]. В случае такого механизма инициирование цепи происходит при атаке протона активного центра цеолита на связь углерод–углерод парафина с образованием поверхностного активного комплекса. Считается, что основными продуктами, образующимися по мономолекулярному механизму, являются насыщенные углеводороды, что хорошо объясняет данные таблиц 17 и 18.

Кроме мономолекулярного механизма превращений углеводородов на кислотных центрах цеолита хорошо описан другой механизм — бимолекулярный (карбокатионный) [353–354]. Мономолекулярный и бимолекулярный механизмы являются цепными и состоят из трех стадий: инициирование, рост и обрыв цепи. Наиболее важное отличие бимолекулярного механизма от мономолекулярного относится к стадии инициирования цепи. Так, в случае протекания вторичных превращений по бимолекулярному механизму, инициирование цепи начинается с атаки молекулы олефина на кислотный центр цеолита, что приводит к образованию активных комплексов — карбокатионов. Для превращений углеводородов по такому механизму необходимо присутствие хотя бы следов олефинов, чтобы образовать первый карбокатион. Следовательно, в отличие от мономолекулярного, для бимолекулярного механизма характерно и наличие индукционного периода — периода накопления карбокатионов. Основными продуктами, образующимися по такому механизму, являются низкомолекулярные углеводороды с преобладанием ненасыщенных. Следовательно, в присутствии катализаторов, содержащих цеолит НВ и НУ с модулем 30, вторичные превращения углеводородов происходят преимущественно по бимолекулярному механизму.

Таким образом, в присутствии высокомодульных цеолитов в Н-форме образуется синтетическая нефть, содержащая до 80 % фракции  $C_5-C_{10}$  с низким содержанием н-парафинов и высоким — изопарафинов и олефинов. Катализаторы на основе катионированных цеолитов более активны в образовании углеводородов  $C_9-C_{14}$  и  $C_{11}-C_{18}$ , причем выход этих продуктов увеличивается в присутствии цеолитов  $CaA < NaX < KA$ .

Стоит отметить, что в присутствии катализаторов на основе цеолита CaA (вне зависимости от метода приготовления) образовывалось большее количество фракции  $C_5-C_{10}$  и олефинов в этой фракции, и наименьшее — высокомолекулярных углеводородов по сравнению

с другими катализаторами, содержащими катионные формы цеолитов. Такое отличие в групповом и фракционном составе продуктов, полученных в присутствии цеолитов одного типа — А, но с разными катионами, может быть объяснено на основании литературных данных, из которых следует, что замещение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в цеолитах типа А или Х более, чем на 40 %, приводит к возникновению напряжения электростатических полей в каркасе цеолита, которого достаточно для генерирования карбокатионов [348]. Таким образом, можно предположить, что замена одновалентного катиона на двухвалентный в цеолитах типа А приводит к увеличению вклада бимолекулярного механизма протекания вторичных превращений в присутствии катализаторов на их основе.

В свете полученных результатов выявилась необходимость проведения следующих исследований, задачи которых сформулированы ниже, а результаты освещены в последующих разделах:

1. Изучить влияние содержания цеолита на состав образующихся в синтезе Фишера–Тропша углеводородов с целью изучения возможности создания высокопроизводительного катализатора, активного в образовании углеводородов фракции  $\text{C}_9\text{--C}_{14}$ , необходимой для получения компонентов керосина, устойчивого к окислительному действию воды синтеза. Для решения этой задачи были приготовлены катализаторы, содержащие 5, 10 и 15 % цеолита СаА, а также катализатор, содержащий смесь цеолитов СаА и НВ.

2. Изучить возможность объединения преимуществ катализаторов на основе цеолитов КА и НВ для создания высокопроизводительного кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша, активного в образовании углеводородов фракции  $\text{C}_{11}\text{--C}_{18}$ , необходимой для получения компонентов дизельного топлива. Для решения этой задачи методом влажного смешения были приготовлены катализаторы на основе катионированного калием цеолита НВ и декатионированного цеолита КА (Глава 2.1).

### **3.2 Влияние содержания цеолита СаА на основные показатели СФТ и состав продуктов**

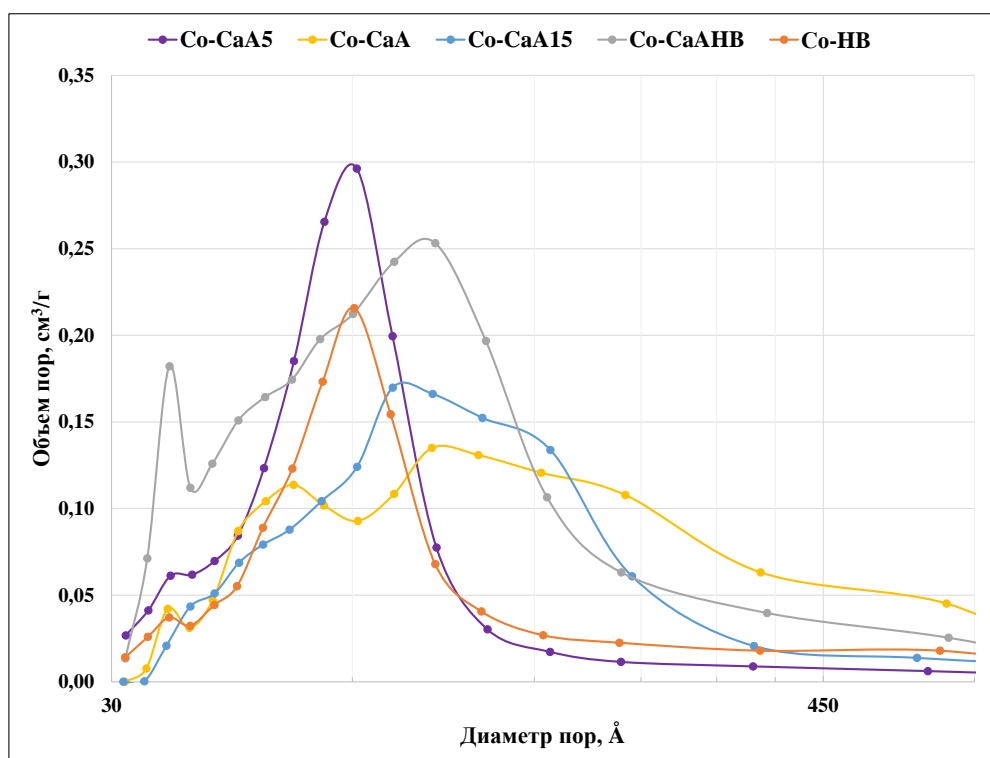
Влияние содержания цеолита СаА в составе катализаторов смешения изучали в присутствии катализаторов, приготовленных методом влажного смешения (Глава 2.1.2), содержащих 5 мас. % СаА (Со-СаА5), 10 мас. % (Со-СаА), 15 мас. % СаА (Со-СаА15) и смеси 10 мас. % СаА и 2 мас.% НВ.

## Анализ пористой системы катализаторов

Увеличение содержания СаА в составе катализатора смешения привело к росту объема макропор с 0,681 до 1,176 см<sup>3</sup>/г, также как и введение в состав композита 2 мас.% НВ (табл. 19). Наибольший объем мезопор характеризовал катализатор на основе смеси цеолитов. Диаметр пор, определяющий объем мезопор был близок у катализаторов Со-СаА5 и Со-НВ и у Со-СаА15 и Со-СаАНВ (табл. 19 и рис. 60). Удельная поверхность катализатора снижалась со 103 до 80 м<sup>2</sup>/г при увеличении содержания СаА с 5–10 до 15 мас.% и увеличивалась — при введении в состав катализатора 2% НВ (табл. 19).

**Таблица 19. Сорбционные данные катализаторов с разным содержанием цеолита СаА**

Катализатор	Объем макропор, см <sup>3</sup> /г	Объем пор 30–1000Å, см <sup>3</sup> /г	Размер пор, определяющий объем пор 30–1000Å, Å	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Со-СаА5	0,681	0,199	67 и 76	103
Со-СаА	0,775	0,277	60 и 121	103
Со-СаА15	1,176	0,225	87 и 102	80
Со-СаАНВ	0,944	0,343	88 и 103	136
Со-НВ	0,616	0,187	75	108



**Рисунок 60. Распределение объема пор по размерам**

## Влияние температуры синтеза

Конверсия СО увеличивалась в присутствии всех испытанных катализаторов (рис. 61). На зависимости этого показателя от температуры, полученной в присутствии Со-СаАНВ, при 200–210 °С хорошо заметна «ступенька», связанная с капиллярной конденсацией продуктов синтеза [338]. Наибольшая конверсия СО была получена в присутствии катализатора на основе цеолита НВ (80%) при 228°С. В присутствии остальных катализаторов этот показатель достигал 67–74% при 230–235°С.

Характер зависимости селективности образования углеводородов  $C_{5+}$  от температуры синтеза был близок для всех испытанных катализаторов (рис. 62). Так, этот показатель снижался с 70–83% до 47–52% при увеличении температуры синтеза до 220 °С. В диапазоне 220–235°С селективность образования углеводородов  $C_{5+}$  мало зависела от температуры в присутствии большинства катализаторов, кроме Со-СаА и Со-НВ, в присутствии которых этот показатель несколько повышался. В зависимости от количества и природы цеолитного компонента селективность образования целевого продукта снижалась в ряду Со-НВ > Со-СаА > Со-СаАНВ = СоСаА5 > Со-СаА15.

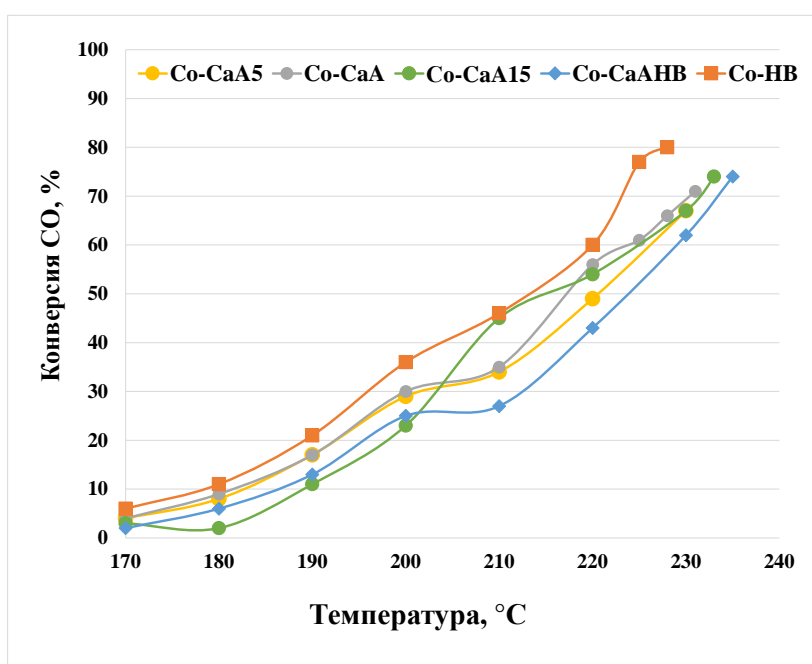


Рисунок 61. Зависимость конверсии СО от температуры СФТ

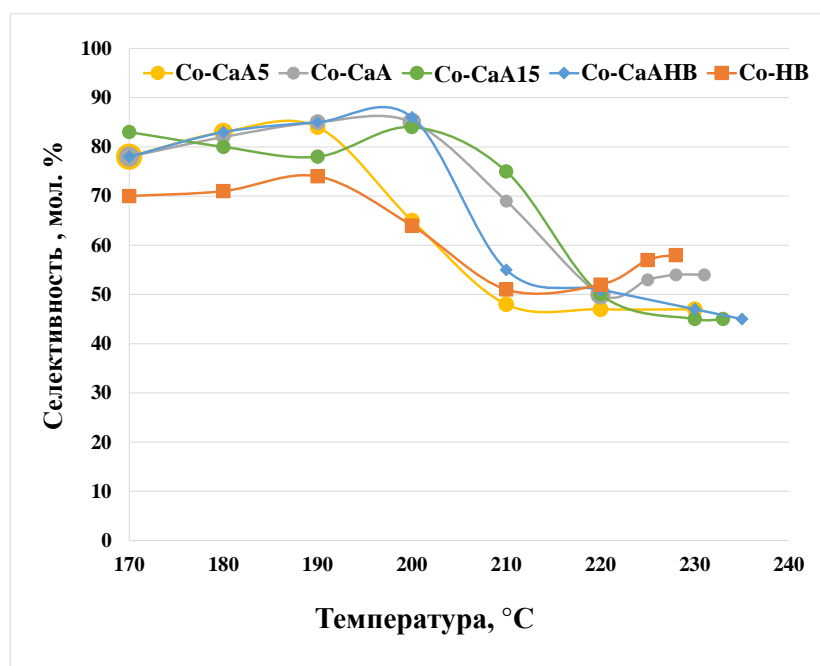


Рисунок 62. Зависимость селективности образования

Выход углеводородов  $C_{5+}$  увеличивался при повышении температуры синтеза в присутствии всех катализаторов (рис. 63). В присутствии Co-CaA5, Co-CaA, Co-CaАНВ и Co-НВ на зависимости этого показателя от температуры наблюдалась «ступенька» при 200–210 °C, по-видимому, связанная с капиллярной конденсацией продуктов синтеза [338]. Наибольший выход углеводородов  $C_{5+}$  (92 г/м<sup>3</sup>) был получен в присутствии катализатора на основе НВ, который снижался в ряду Co-НВ > Co-CaA > Co-CaАНВ = CoCaA15 > CoCaA5 до наименьших 61 г/м<sup>3</sup>.

Селективность образования метана увеличивалась при повышении температуры синтеза в присутствии всех испытанных катализаторов (рис. 64). Характер этой зависимости был близок для всех образцов. Селективность образования  $CH_4$  мало зависела от температуры в диапазоне 170–190 (200) °C и увеличивалась до наибольших 28–39% при повышении температуры до 210–220 °C. При дальнейшем повышении температуры этот показатель снижался до 18–34%, причем степень этого снижения зависела от природы цеолитной добавки.

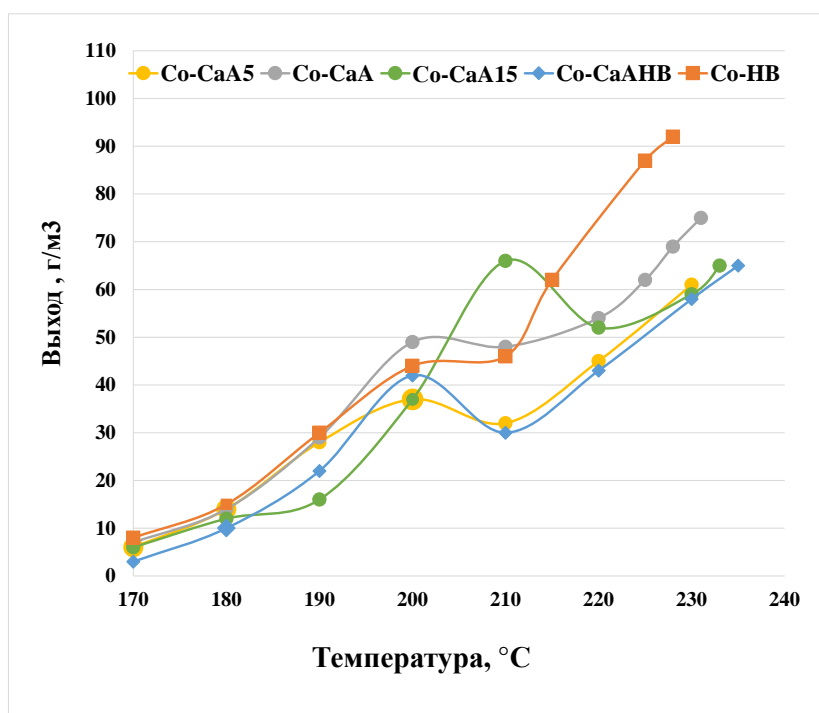


Рисунок 63. Зависимость выхода углеводородов C<sub>5+</sub> от температуры СФТ

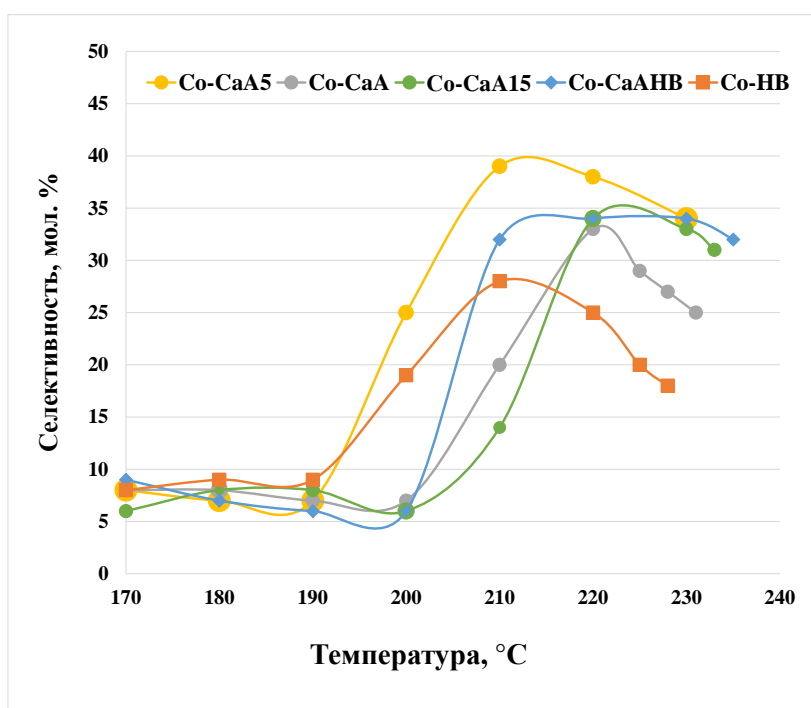


Рисунок 64. Зависимость селективность образования CH<sub>4</sub> от температуры СФТ

Селективность образования насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> увеличивалась, а ненасыщенных — снижалась при увеличении температуры синтеза Фишера–Тропша в присутствии всех катализаторов (рис. 65 и 66). Причем селективность образования насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> в присутствии катализатора на основе цеолита только в H-форме была наибольшей практически во всем интервале температур (рис. 65). Селективность образования

ненасыщенных газообразных углеводородов не зависела от типа цеолита и содержания СаА в катализаторе, снижаясь с 8–11 % при 170°С до 1% выше 225°С (рис. 66).

При повышении температуры синтеза селективность образования  $\text{CO}_2$  также мало зависела от природы и содержания цеолитной добавки увеличиваясь с ~1% при 170°С до 6–9% при 225–231°С (рис. 67). Дальнейшее повышение температуры проводили только в присутствии катализаторов Со-СаА15 и Со-СаАНВ, при этом селективность образования  $\text{CO}_2$  увеличилась до 11%.



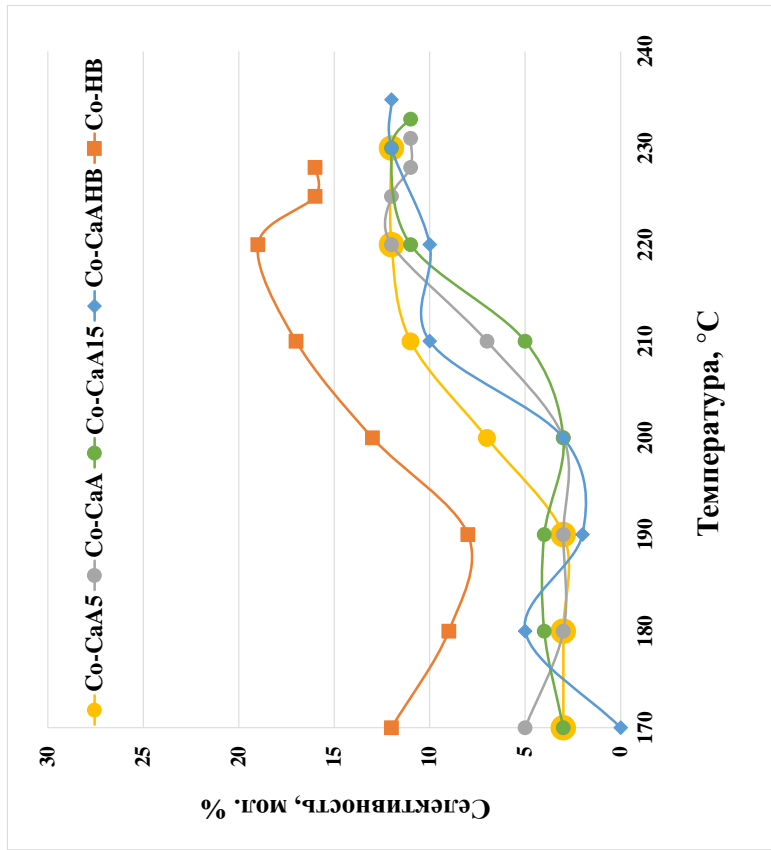


Рисунок 65. Зависимость селективности образования насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> от температуры СФТ

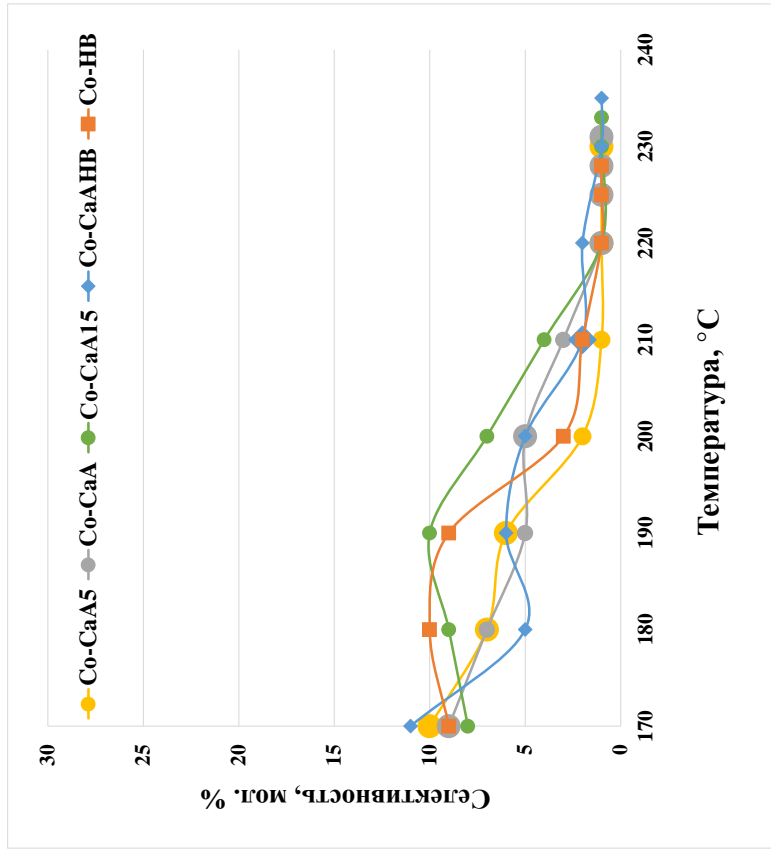


Рисунок 66. Зависимость селективности образования ненасыщенных углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> от температуры СФТ

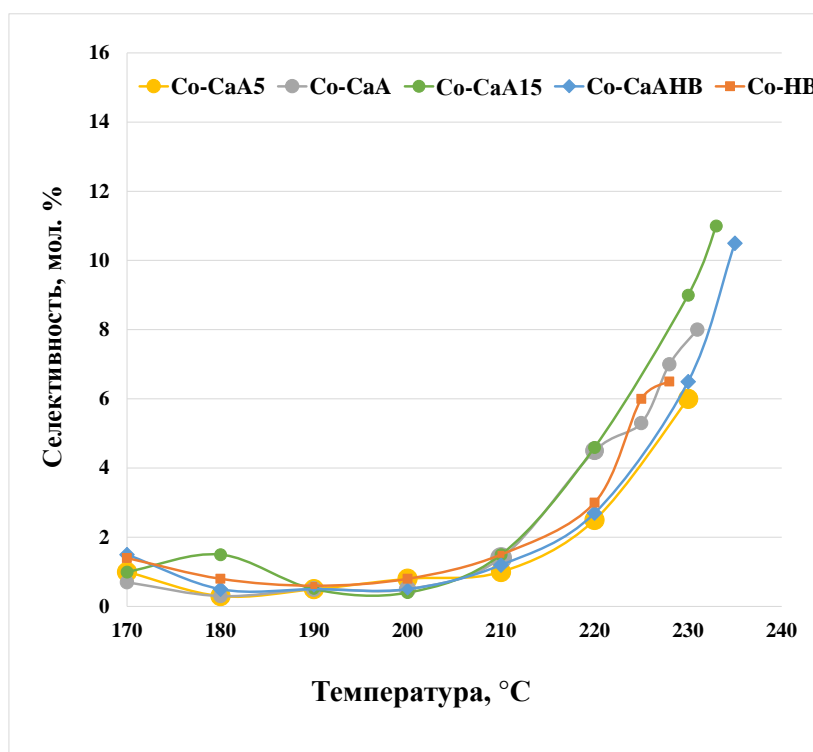


Рисунок 67. Зависимость селективности образования CO<sub>2</sub> от температуры СФТ

В результате анализа данных, полученных во время разработки катализаторов, для каждого из них были выбраны оптимальные температурные условия при 1000 ч<sup>-1</sup>, соответствующие наибольшему выходу углеводородов C<sub>5+</sub> (табл. 20). Очевидно, что основные показатели синтеза, приведенные в таблице 20, зависели в первую очередь от типа цеолита в составе катализатора, причем свойства катализатора на основе смеси цеолитов определялись тем цеолитом, содержание которого было выше. Кроме того, оптимальное содержание цеолита CaA в катализаторе — 10%.

Таблица 20. Основные показатели СФТ при оптимальных температурах катализаторов с разным содержанием цеолита CaA

	Температура, °C	Конверсия CO, %	Выход углеводородов C <sub>5+</sub> , г/м <sup>3</sup>	Селективность образования C <sub>5+</sub> , %	Селективность образования CH <sub>4</sub> , %
Co-CaA5	230	67	61	47	34
Co-CaA	231	71	75	54	25
Co-CaA15	233	74	65	45	31
Co-CaАНВ	235	74	65	45	32
Co-НВ	228	80	92	58	18

#### Влияние объемной скорости синтез-газа

После окончания процесса разработки катализаторов для повышения их производительности в образовании синтетической нефти объемную скорость синтез-газа увеличивали до 6000 ч<sup>-1</sup> с шагом 1000 ч<sup>-1</sup>. При необходимости при таком переходе поднимали

и температуру синтеза на 3–5 °С. Таким образом, для каждого катализатора были получены зависимости основных показателей процесса Фишера–Тропша от объемной скорости синтез-газа.

На рисунке 68 представлена зависимость конверсии СО от объемной скорости синтез-газа. При увеличении объемной скорости конверсия СО снижалась, проходя через максимум при 2000 ч<sup>-1</sup>, в присутствии всех испытанных катализаторов. Наибольшая конверсия СО при 2000 ч<sup>-1</sup> — 93 % — была получена в присутствии Со-СаА, тогда как при более высоких скоростях более активными были катализаторы, содержащие цеолит в Н-форме. Наименее активным практически во всем диапазоне скоростей синтез-газа был катализатор, содержащий 5% цеолита СаА: конверсия СО в его присутствии достигала максимальных 75% при 2000 ч<sup>-1</sup>, которая снижалась до 42–50% при 4000–6000 ч<sup>-1</sup>.

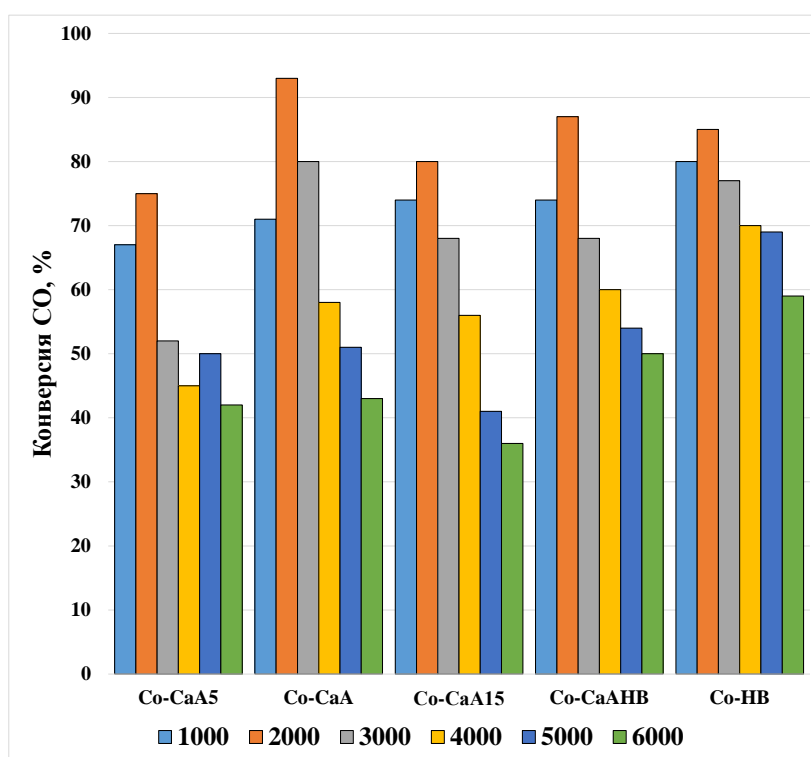


Рисунок 68. Зависимость конверсии СО от объемной скорости синтез-газа

Зависимость селективности образования углеводородов С<sub>5+</sub> от температуры проходила через максимум (55–60 %) в присутствии катализаторов на основе цеолита СаА (рис. 69). С увеличением содержания цеолита в катализаторе этот максимум сдвигался в сторону больших объемных скоростей: 2000–3000 ч<sup>-1</sup> для СаА5, 3000–4000 ч<sup>-1</sup> для СаА и СаАНВ и 4000–5000 ч<sup>-1</sup> для СаА15. При этом наибольшим показателем (62%) характеризовался катализатор на основе цеолита НВ при 2000 ч<sup>-1</sup>, несколько ниже была селективность образования целевого продукта катализатора, содержащего 10% СаА — 60% при 3000–4000 ч<sup>-1</sup>, а введение цеолита 2% НВ в состав этого композита привело к снижению селективности образования С<sub>5+</sub> в 1,1 раза при

объемных скоростях выше 2000 ч<sup>-1</sup>. При этом этот катализатор был наименее селективным практически во всем интервале скоростей.

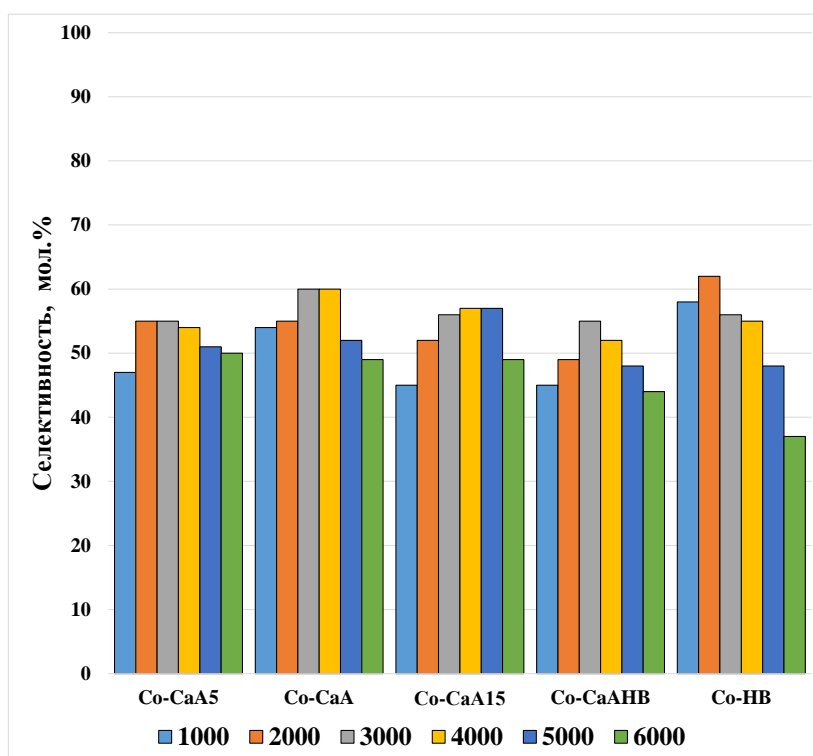


Рисунок 69. Зависимость селективности образования углеводородов C<sub>5+</sub> от объемной скорости синтез-газа

Селективность образования метана зависела от объемной скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов, причем наименьшим этот показатель был в диапазоне средних скоростей — преимущественно при 3000–4000 ч<sup>-1</sup> (рис. 70). Наименьшей селективностью образования метана характеризовался катализатор Co–HB, составляя 17–18% при 1000–4000 ч<sup>-1</sup> и повышаясь до 27% при 6000 ч<sup>-1</sup>. Селективность катализатора Co–CaA в образовании метана была несколько выше, снижаясь с 25% при 1000 ч<sup>-1</sup> до 20% при 3000–4000 ч<sup>-1</sup> и увеличиваясь до 27% при 6000 ч<sup>-1</sup>. Добавление 2% цеолита HB к катализатору Co–CaA привело к увеличению селективности образования метана до 24–32%. А наибольшим показателем — 27–38% — характеризовался катализатор Co–CaA5.

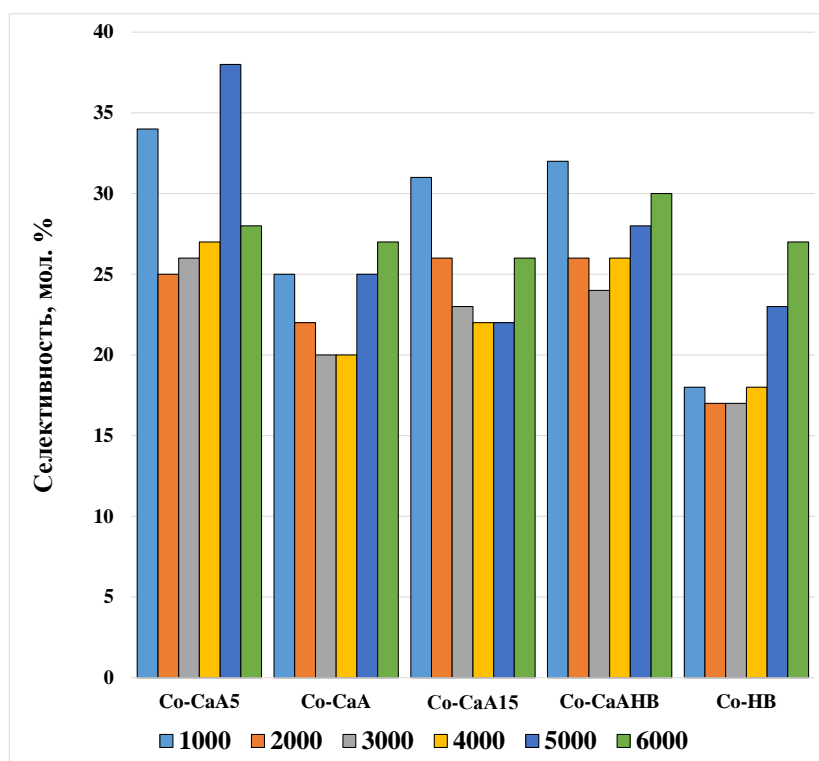


Рисунок 70. Зависимость селективности образования  $\text{CH}_4$  от объемной скорости синтез-газа

Селективность образования насыщенных углеводородов  $\text{C}_2\text{--C}_4$  мало зависела от объемной скорости синтез-газа в присутствии катализаторов на основе чистого цеолита СаА, составляя 10–13%, и увеличивалась при его повышении в присутствии композитов, содержащих цеолит НВ (рис. 71). При этом наблюдалась явная зависимость от содержания цеолита в Н-форме: чем его больше, тем выше селективность образования парафинов  $\text{C}_2\text{--C}_4$ : так, в присутствии 2% НВ она увеличивалась с 12 до 15%, а 10% — с 14 до 23%.

Селективность образования ненасыщенных углеводородов  $\text{C}_2\text{--C}_4$  увеличивалась при повышении объемной скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов, что связано со снижением времени контакта олефинов с активными центрами катализатора для участия во вторичных превращениях (рис. 72). Увеличение содержания СаА с 5% до 10–15 % привело к увеличению селективности образования этих продуктов с 7 до 10–11 % при  $6000 \text{ ч}^{-1}$ . Добавление цеолита НВ в состав катализатора Со-СаА привело к снижению селективности образования ненасыщенных углеводородов  $\text{C}_2\text{--C}_4$  с 10 до 8% при  $6000 \text{ ч}^{-1}$ , а полная замена СаА на НВ — к увеличению этого показателя до 12%.

Селективность образования еще одного побочного продукта —  $\text{CO}_2$  — снижалась при увеличении объемной скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов (рис. 73). Этот показатель практически не зависел от количества СаА в катализаторе и снижался с 8–12% при  $1000 \text{ ч}^{-1}$  до 3–4% при  $4000\text{--}6000 \text{ ч}^{-1}$ . Наименьшей селективностью образования  $\text{CO}_2$

характеризовался катализатор на основе чистого цеолита НВ, снижаясь с 6,5% при 1000 ч<sup>-1</sup> до ~2% при 3000–6000 ч<sup>-1</sup>.

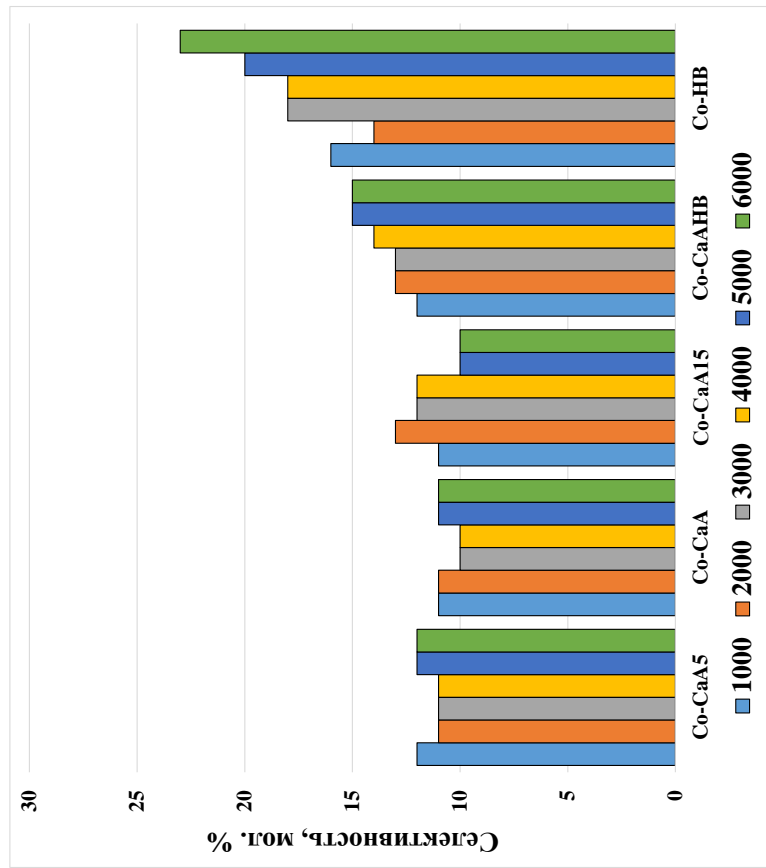


Рисунок 71. Зависимость селективности образования насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> от объемной скорости синтеза-газа

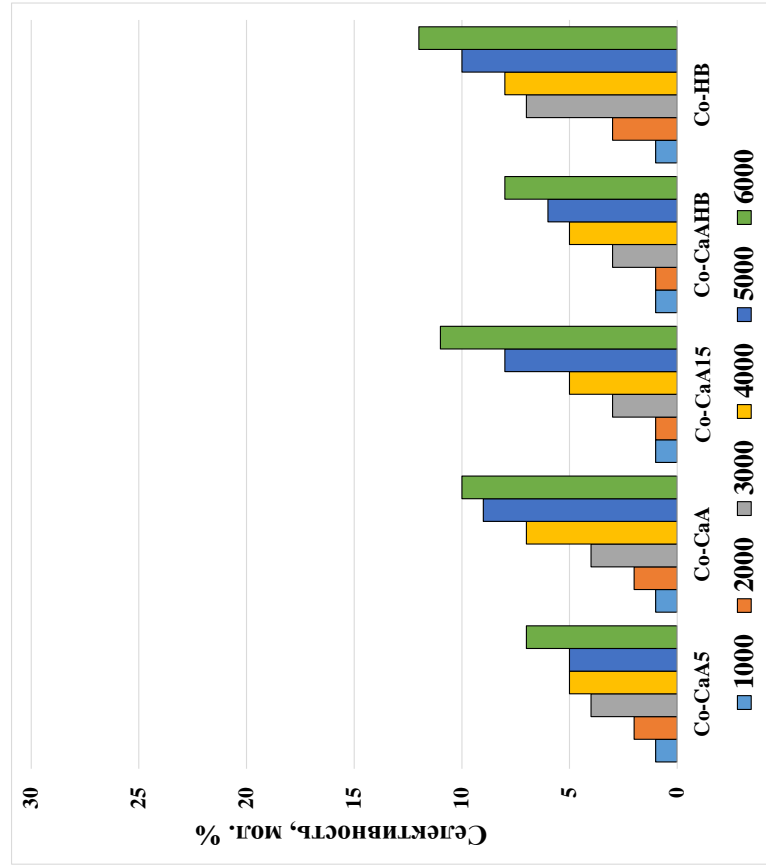


Рисунок 72. Зависимость селективности образования ненасыщенных углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> от объемной скорости синтеза-газа

На рисунке 74 представлена зависимость производительности катализаторов от объемной скорости синтез-газа. При увеличении объемной скорости синтез-газа производительность катализаторов Co-CaA5 и Co-CaАНВ увеличивалась соответственно с 54 до 216 кгC<sub>5+</sub>/(м<sup>3</sup>·ч) и с 57 до 232 кгC<sub>5+</sub>/(м<sup>3</sup>·ч). Производительность катализатора Co-CaA увеличивалась с 66 кгC<sub>5+</sub>/(м<sup>3</sup>·ч) при 1000 ч<sup>-1</sup> до 240 кгC<sub>5+</sub>/(м<sup>3</sup>·ч) при 4000 ч<sup>-1</sup>, а затем постепенно снижалась до 217 кгC<sub>5+</sub>/(м<sup>3</sup>·ч) при 6000 ч<sup>-1</sup>. Производительность катализатора Co-CaA15 увеличивалась с 58 кгC<sub>5+</sub>/(м<sup>3</sup>·ч) при 1000 ч<sup>-1</sup> до 221 кгC<sub>5+</sub>/(м<sup>3</sup>·ч) при 4000 ч<sup>-1</sup>, снижаясь до 184 кгC<sub>5+</sub>/(м<sup>3</sup>·ч) при 6000 ч<sup>-1</sup>. Таким образом, увеличение содержания СаА в катализаторе приводит к снижению его производительности при высоких объемных скоростях, а добавление 2 % цеолита НВ к катализатору Co-CaА — к увеличению. Наиболее производительным был катализатор на основе чистого цеолита НВ: она достигала 290 кгC<sub>5+</sub>/(м<sup>3</sup>·ч) при 5000 ч<sup>-1</sup>.

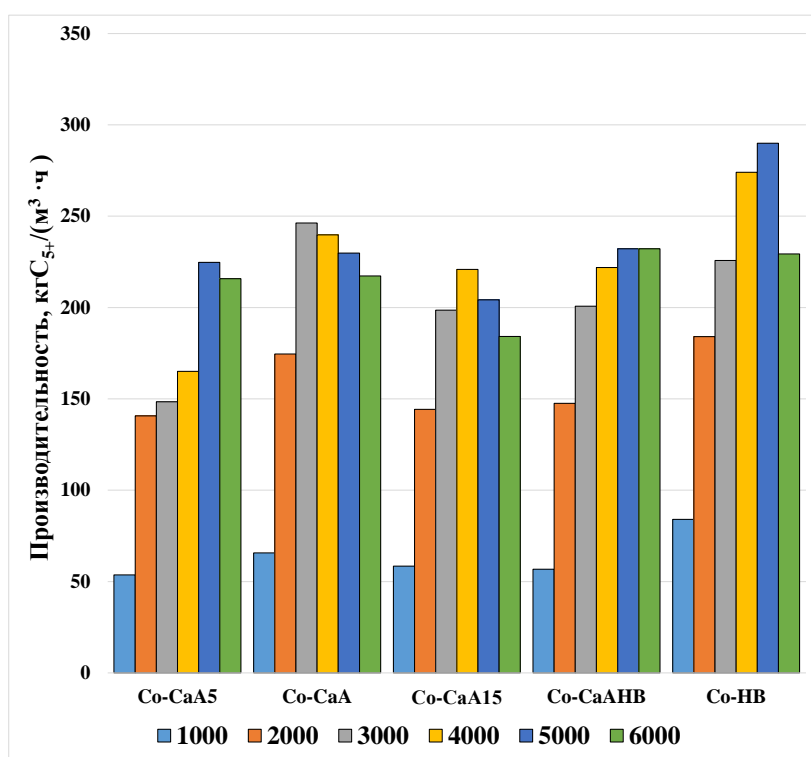


Рисунок 74. Зависимость производительности катализатора от объемной скорости синтез-газа

Удельная активность всех катализаторов увеличивалась при повышении объемной скорости синтез-газа (рис. 75). Однако наибольшей удельной активностью характеризовались катализаторы, содержащие по 10% СаА и НВ и смесь этих цеолитов, — в их присутствии этот показатель достигал 100 мкмольСО/(гСо·с) при 5000–6000 ч<sup>-1</sup>. Наибольшая удельная производительность Co-CaA5 и Co-CaA15 составляла 72–80 мкмольСО/(гСо·с).



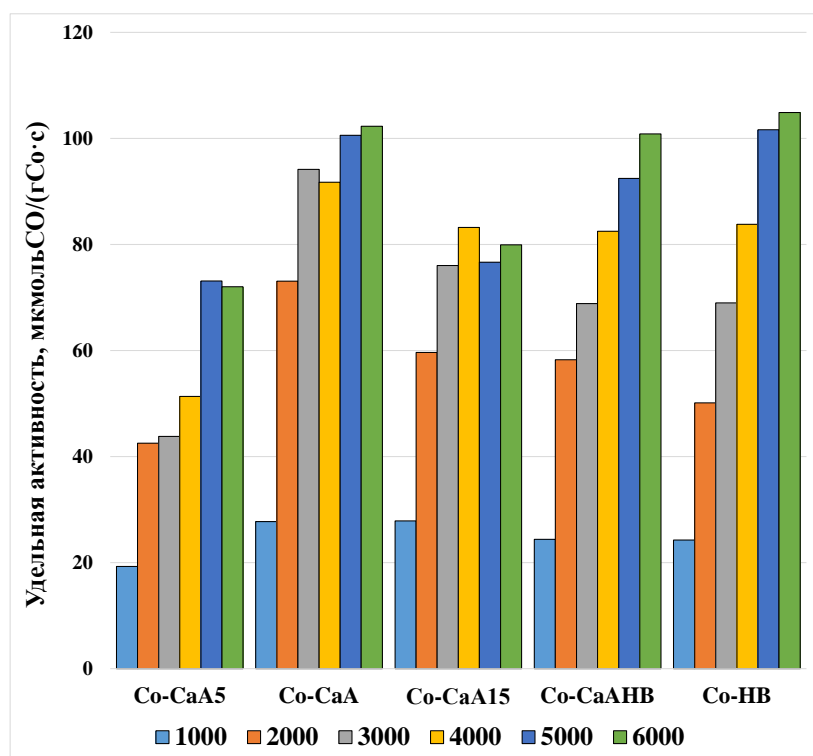


Рисунок 75. Зависимость удельной активности катализатора от объемной скорости синтез-газа

Таким образом, характер зависимостей основных показателей процесса от объемной скорости синтез-газа мало зависел от количества (5–15 мас. %) цеолита СаА в катализаторе, приготовленном методом влажного смешения. Однако катализаторы Co-НВ, Co-CaA и Co-CaАНВ были наиболее активными и производительными в синтезе при скоростях синтез-газа выше 4000 ч<sup>-1</sup>. Наиболее селективными в образовании целевого продукта были катализаторы Co-CaA и Co-НВ. Интересно отметить, что селективность образования парафинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> зависела от формы цеолита, а олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> — нет.

Состав углеводородов C<sub>5</sub>+

Фракционный и групповой состав углеводородов C<sub>5</sub>+, полученный в присутствии катализаторов, содержащих цеолиты СаА и НВ, зависел от природы и количества цеолитной добавки и скорости подачи синтез-газа (рис. 76–81).

Содержание фракции C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> в синтетической нефти увеличивалось при повышении объемной скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов (рис. 76). Наибольшее количество этой фракции было получено в присутствии катализатора на основе цеолита НВ (86% при 6000 ч<sup>-1</sup>). Несколько меньшее количество углеводородов C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> содержалось в синтетической нефти, полученной в присутствии катализатора Co-CaA — 71 % при 3000 ч<sup>-1</sup>. Снижение и увеличение содержания цеолита СаА в составе катализатора привело к снижению

доли фракции  $C_5-C_{10}$  в синтетической нефти до 57 %, причем в присутствии Co-CaA15 она не зависела от скорости газа выше 2000  $ч^{-1}$ . Введение в состав катализатора Co-CaA 2% цеолита НВ способствовало образованию синтетической нефти, содержащей не более 67 % фракции  $C_5-C_{10}$ .

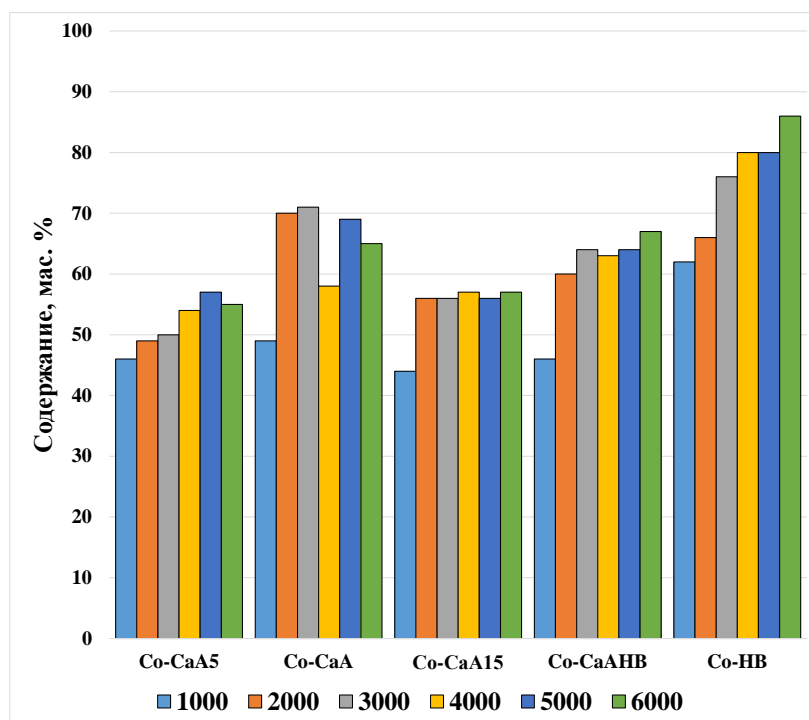


Рисунок 76. Зависимость содержания фракции  $C_5-C_{10}$  от объемной скорости синтез-газа

Увеличение объемной скорости синтез-газа привело к снижению содержания фракции  $C_{11}-C_{18}$  в синтетической нефти, полученной в присутствии всех катализаторов (рис. 77). Однако в присутствии катализаторов, содержащих 5 и 15 % цеолита CaA и смесь 10 % CaA и 2 % НВ, образовывались жидкие углеводороды, в которых ее содержание мало зависело от скорости выше 1000  $ч^{-1}$ . Наибольшее влияние скорость синтез-газа оказывала на долю углеводородов  $C_{11}-C_{18}$  в синтетической нефти, полученной в присутствии катализатора Co-НВ, ее доля снижалась с 35 % при 1000  $ч^{-1}$  до 14 % при 6000  $ч^{-1}$ . Доля фракции  $C_{11}-C_{18}$  в углеводородах  $C_{5+}$  мало зависела от содержания CaA в катализаторе, хотя в присутствии 10% CaA она была несколько ниже, изменяясь в диапазоне 26–42 %. Добавление цеолита НВ к Co-CaA привело к небольшому снижению (в 1,2 раза) содержания фракции  $C_{11}-C_{18}$  в синтетической нефти.

Содержание высокомолекулярных углеводородов  $C_{19+}$  в синтетической нефти, полученной в присутствии всех катализаторов, также снижалось при увеличении объемной скорости синтез-газа (рис. 78). Наибольшее количество углеводородов  $C_{19+}$  было получено в присутствии Co-CaA5 и Co-CaA15 — 6–10 %, наименьшее (< 4%) — Co-НВ, а добавление 2 %

цеолита НВ оказало лишь незначительное влияние на содержание этих продуктов в синтетической нефти.

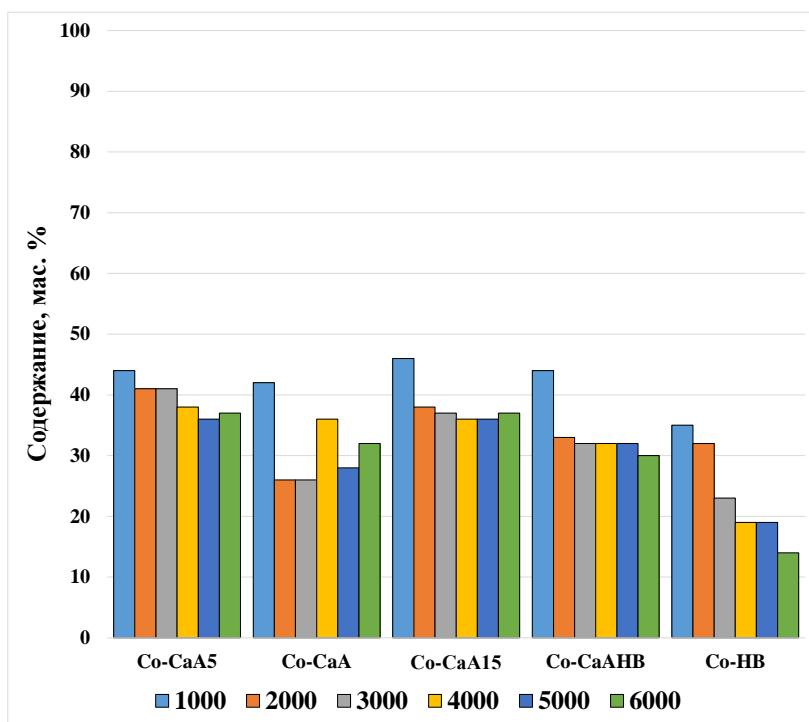


Рисунок 77. Зависимость содержания фракции C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> от объемной скорости синтез-газа

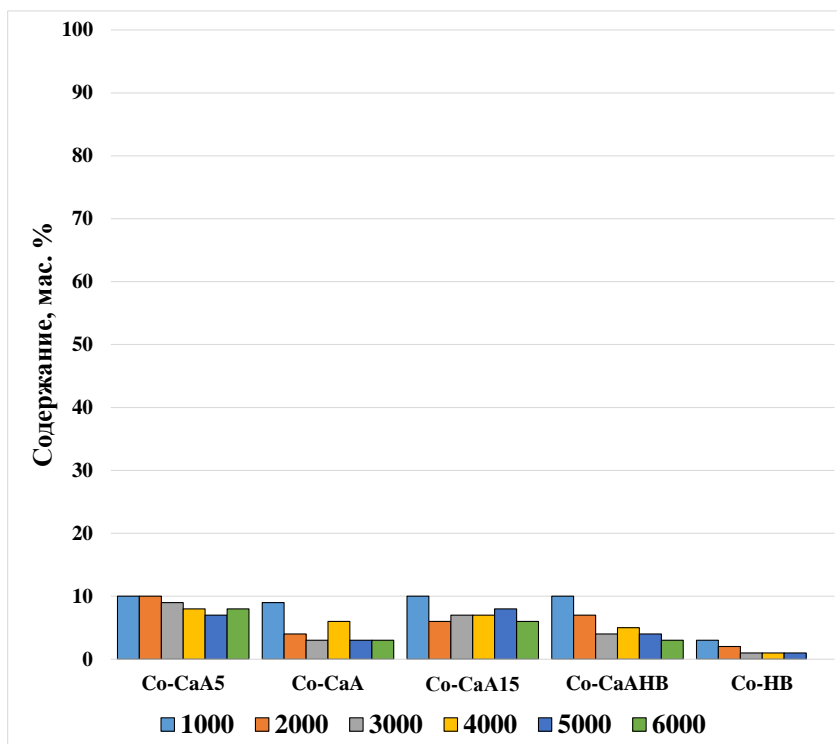


Рисунок 78. Зависимость содержания фракции C<sub>19+</sub> от объемной скорости синтез-газа

Содержание олефинов в углеводородах  $C_{5+}$  увеличивалось при повышении объемной скорости синтез-газа в присутствии всех испытанных катализаторов (рис. 79), что связано, вероятно, с уменьшением времени контакта. Хорошо видно, что введение 2 % цеолита НВ в состав катализатора Со-СаА позволило в 2 раза снизить содержание этих продуктов в образующейся синтетической нефти. Снижение и увеличение доли СаА в катализаторе также привело к снижению доли олефинов в углеводородах  $C_{5+}$  в 1,5–4 раза. Наибольшее количество олефинов  $C_{5+}$  образовывалось в присутствии катализатора, содержащего 10% цеолита НВ — 39% при 6000 ч<sup>-1</sup>. В присутствии катализатора, содержащего 10% цеолита СаА, образовывалась синтетическая нефть, содержащая до 26% олефинов (при 6000 ч<sup>-1</sup>).

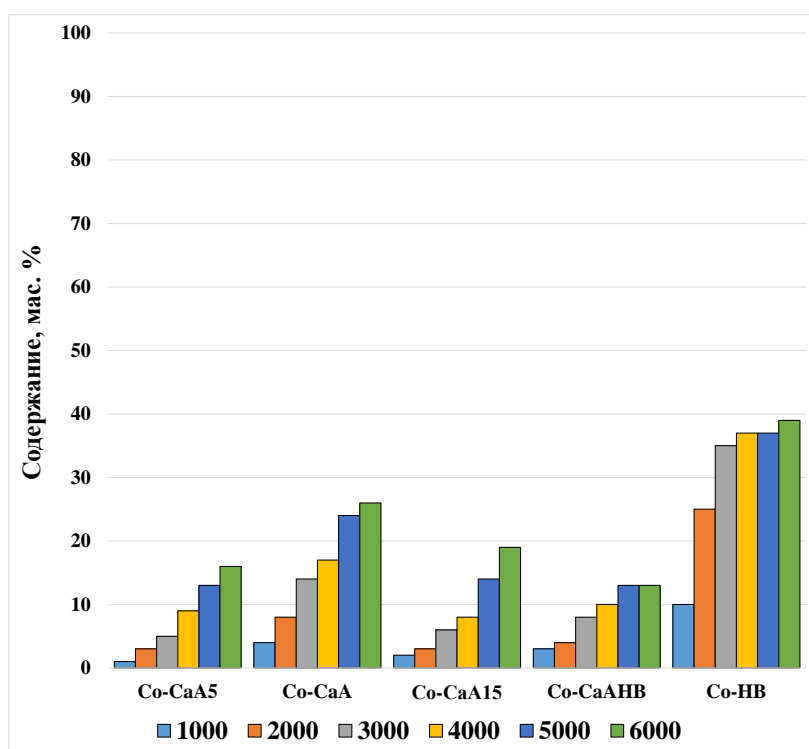


Рисунок 79. Зависимость содержания олефинов от объемной скорости синтез-газа

Содержание н-парафинов в углеводородах  $C_{5+}$  снижалось при повышении объемной скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов (рис. 80). Наименьшее их количество было получено в присутствии «чистой» Н-формы цеолита — 42–44 % при 3000–6000 ч<sup>-1</sup>. Доля н-парафинов в синтетической нефти, полученной при 1000 ч<sup>-1</sup>, не зависела от содержания цеолита СаА. При увеличении скорости синтез-газа до 6000 ч<sup>-1</sup> количество этих продуктов снижалось в разной степени. Так, углеводороды  $C_{5+}$ , полученные при 6000 ч<sup>-1</sup> в присутствии катализатора Со-СаА5, содержали 75 % н-парафинов, Со-СаА — 65 %, а Со-СаА15 — 71 %. Добавление цеолита НВ в состав катализатора Со-СаА привело к увеличению доли н-парафинов в углеводородах  $C_{5+}$  до 73 % при 6000 ч<sup>-1</sup>.

Содержание изопарафинов в синтетической нефти мало зависело от доли цеолита СаА в катализаторе и объемной скорости синтез-газа, составляя 9–13 % (рис. 81). Добавление к 10 % цеолита СаА 2 % цеолита НВ привело к некоторому повышению количества изопарафинов  $C_{5+}$ , которое достигало 17 % при  $2000 \text{ ч}^{-1}$ . Наибольшее количество разветвленных парафинов содержалось в углеводородах  $C_{5+}$ , полученных в присутствии катализатора Со-НВ, которое достигало 32 % в синтезе при  $1000 \text{ ч}^{-1}$ .

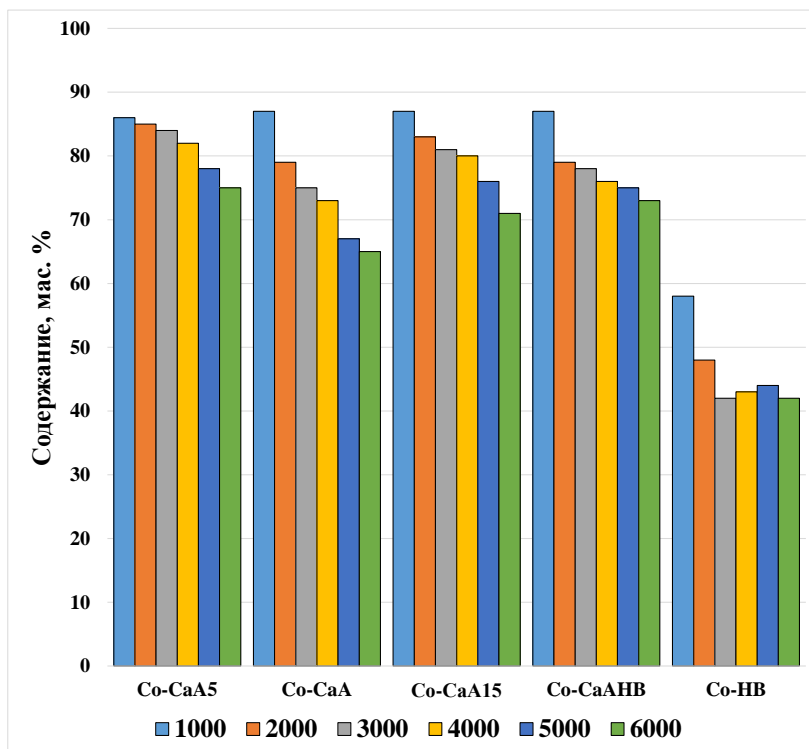


Рисунок 80. Зависимость содержания n-парафинов от объемной скорости синтез-газа

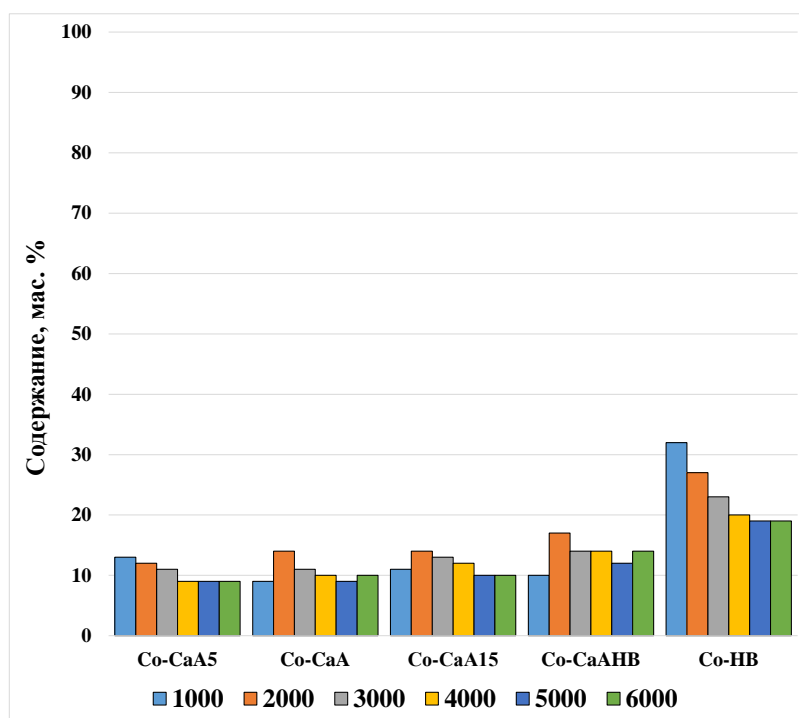


Рисунок 81. Зависимость содержания изопарафинов от объемной скорости синтез-газа

Таким образом, в присутствии катализаторов, содержащих 5 и 15 % цеолита СаА, образовывалась синтетическая нефть с пониженным содержанием олефинов, обогащенная н-парафинами  $C_{11+}$ . Добавление 2 % цеолита НВ в катализатор, содержащий 10 % цеолита СаА, оказало незначительное влияние на состав синтетической нефти. Однако следует отметить некоторое снижение доли олефинов  $C_{5+}$  и увеличение — изопарафинов.

В таблице 21 приведен групповой состав каждой фракции синтетической нефти, полученной в присутствии катализаторов на основе цеолита СаА и катализатора сравнения (Со-НВ) в синтезе при  $6000 \text{ ч}^{-1}$ .

Из данных, систематизированных в таблице 21, видно, что введение 5 % или 15 % цеолита СаА вместо 10 % приводило к снижению содержания олефинов во фракции  $C_5-C_{10}$  в 1,7 и 1,4 раза соответственно. Кроме того, введение 15 % СаА в состав катализатора способствовало увеличению в 1,3 раза доли изопарафинов  $C_5-C_{10}$ .

**Таблица 21. Состав жидких продуктов СФТ, полученных на катализаторах с разным содержанием СаА**

		Со-СаА5		Со-СаА		Со-СаА15		Со-СаАНВ		Со-НВ	
		Содержание, мас. %									
C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	олефины	13,3	24,3	22,6	34,9	16,0	28,1	12,6	18,8	38,4	44,9
	н-парафины	37,4	68,2	37,7	58,3	35,2	61,9	47,0	70,1	33,1	38,7
	изопарафины	4,1	7,5	4,4	6,8	5,7	10,0	7,4	11,0	14,1	16,5
	∑	54,8	100,0	64,7	100,0	56,9	100,0	67,0	100,0	85,6	100,0
C <sub>9</sub> -C <sub>14</sub>	олефины	5,7	6,5	8,5	19,0	5,6	11,9	2,5	5,9	7,8	24,1
	н-парафины	34,0	80,7	31,0	68,9	34,4	73,8	31,9	76,5	13,5	42,0
	изопарафины	4,7	12,8	5,5	12,1	6,7	14,3	7,3	17,6	11,0	33,9
	∑	44,4	100,0	45,0	100,0	46,7	100,0	41,7	100,0	32,3	100,0
C <sub>11</sub> -C <sub>18</sub>	олефины	2,4	6,5	3,1	9,7	2,6	7,1	0,6	2,0	0,8	5,7
	н-парафины	29,7	80,7	23,4	73,6	29,7	80,7	23,0	78,0	8,2	58,2
	изопарафины	4,7	12,8	5,3	16,7	4,5	12,2	5,9	20,0	5,1	36,2
	∑	36,8	100,0	31,8	100,0	36,8	100,0	29,5	100,0	14,1	100,0
C <sub>19+</sub>	олефины	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	н-парафины	8,0	95,2	3,5	100,0	6,3	100,0	3,2	91,4	0,3	100,0
	изопарафины	0,4	4,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	8,6	0,0	0,0
	∑	8,4	100,0	3,5	100,0	6,3	100,0	3,5	100,0	0,3	100,0

Увеличение содержания цеолита СаА в катализаторе СФТ привело к небольшому увеличению доли фракции C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>, необходимой для получения компонентов керосинового топлива (табл. 21). При этом, наибольшее количество изопарафинов в этой фракции было получено в присутствии катализатора, содержащего 15 % цеолита СаА. В присутствии Со-СаА5 и Со-СаА15 образовывалось в 1,5 раза меньше олефинов C<sub>5+</sub> по сравнению с Со-СаА.

Наибольшее количество фракции C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> было получено в присутствии Со-СаА5 и Со-СаА15 — 37 % (табл. 21). Групповой состав фракции C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> в присутствии этих катализаторов мало отличался. Однако введение 5 и 15 % СаА в композитный катализатор привело к небольшому снижению содержания как олефинов, так и изопарафинов в углеводородах C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub>.

Высокомолекулярные углеводороды были представлены парафинами нормального строения, наименьшее их количество было получено на Со-СаА.

Таким образом, катализатор, содержащий 15 % цеолита СаА может быть использован для получения компонентов керосинового топлива, так как в его присутствии образовывалось ~ 47 % фракции C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>. Содержание изопарафинов, способствующих понижению температуры застывания топлива, в его присутствии составило 14 %. Содержание олефинов (не более 12 %) удовлетворяет требованиям, предъявляемым к этому виду топлива (Глава 1.2, табл. 3).

Добавление цеолита НВ в катализатор на основе цеолита СаА не привело к заметному изменению фракционного состава синтетической нефти. Однако при этом в ее составе в 1,8 раза снизилась доля олефинов  $C_5-C_{10}$ , а олефинов  $C_{11}-C_{18}$  — в 5 раз. В присутствии такого катализатора образуется до 67 % углеводородов  $C_5-C_{10}$ , которые могут быть использованы в качестве компонентов бензинового топлива.

Из данных, приведенных в таблице 21 хорошо видно, что в присутствии катализаторов, содержащих 5–15 % цеолита СаА, образуется более тяжелая синтетическая нефть, обогащенная н-парафинами. Можно предположить, что синтезу углеводородов  $C_{5+}$ , содержащих больше насыщенных углеводородов нормального строения  $C_9-C_{18}$ , благоприятствует присутствие цеолитов с ограниченной структурой каналов, у которых диаметр входных окон меньше, чем размер полостей.

При адсорбции воды на цеолитах, содержащих многозарядные катионы, возможно образование силанольных групп [348], которые могут играть роль кислотных центров Бренстеда и участвовать во вторичных превращениях углеводородов синтеза Фишера–Тропша. Хотя часть воды все-таки будет удерживаться в порах цеолита кулоновскими силами, снижая вероятность адсорбции углеводородов для их последующих превращений. Так, увеличение содержания цеолита СаА с 5 до 15 мас. % привело к снижению доли окисленного металлического алюминия на 20 %. Добавление 2 мас. % цеолита НВ к 10% цеолита СаА позволило полностью избежать окисления металлического алюминия в условиях синтеза Фишера–Тропша.

### **3.3 Влияние степени катионирования на основные показатели СФТ и состав продуктов**

Изучение возможности объединения преимуществ катализаторов на основе цеолитов КА и НВ для создания высокопроизводительного кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша, активного в образовании углеводородов фракции  $C_{11}-C_{18}$ , необходимой для получения компонентов дизельного топлива, проводили в присутствии катализаторов на основе катионированного калием цеолита НВ и частично декатионированного цеолита КА. Катализаторы соответственно Со-КНВ и Со-НКА были приготовлены методом влажного смешения компонентов (Глава 2.1.2).

Катионированный цеолит КНВ и частично декатионированный цеолит НКА были приготовлены по методике, описанной в Главе 2.1.3. Катионированный цеолит НВ содержал 1,2 % калия, а частично декатионированный цеолит КА — 3,3 % (табл. 10 и 22).

Все катализаторы этой серии были активны в синтезе Фишера–Тропша.



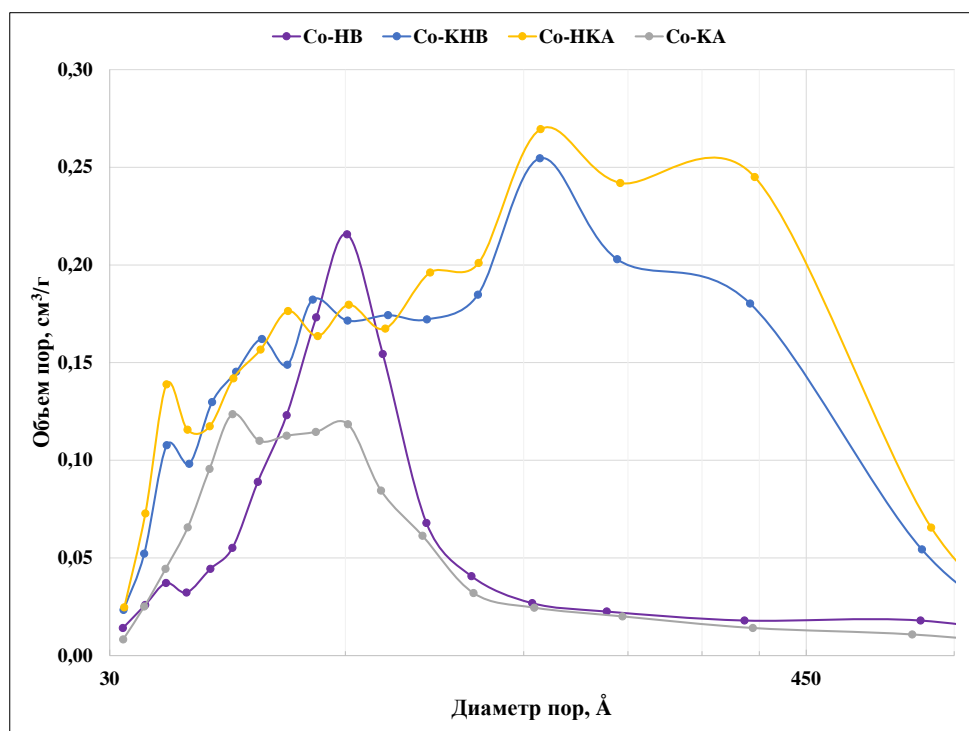
## Анализ пористой системы катализаторов

Из данных, приведенных в таблице 22 видно, что катионирование цеолита НВ так же, как и декатионирование цеолита КА привело к увеличению объема макро- и мезопор и удельной поверхности катализаторов на их основе. Видно, что увеличение объема мезопор произошло за

**Таблица 22. Сорбционные данные для катализаторов на основе цеолитов, отличающихся содержанием К**

Катализатор	Содержание К в цеолите, мас. %	Объем макропор, см <sup>3</sup> /г	Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	Диаметр пор, определяющий объем мезопор, Å	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Со-НВ	0,0001	0,616	0,187	75	108
Со-КНВ	1,2	0,978	0,509	160	185
Со-НКА	3,3	0,970	0,573	160	168
Со-КА	6,8	0,573	0,146	48 и 76	76

счет появления пор большего диаметра по сравнению наблюдаемыми в катализаторах на основе исходных цеолитов — 160 Å вместо 48–76 (рис. 82). Величина удельной поверхности катализаторов Со-КНВ и Со-НКА увеличилась соответственно в 1,7 и 2,2 раза. Если при декатионировании цеолита КА это очевидно, поскольку объем пор и поверхность увеличиваются за счет удаления части катионов К, то при катионировании цеолита НВ это объясняется кислотной обработкой, использованной для введения катионов К, поскольку известно [192, 348, 355–356], что такая обработка может приводить к удалению атомов внерешеточного алюминия.



**Рисунок 82. Распределение объема пор по размерам**

## Влияние температуры синтеза

Зависимости основных показателей процесса от температуры синтеза при проведении разработки катализаторов Co-НВ, Co-КНВ, Co-НКА и Co-КА представлены на рисунках 83–89.

На рисунке 83 представлена зависимость конверсии СО от температуры синтеза Фишера–Тропша. Хорошо видно, что введение катионированного цеолита НВ в катализатор привело к снижению конверсии СО, а введение декатионированного цеолита КА привело к ее росту во всем интервале температур. Таким образом, снижение доли калия в кобальтовом катализаторе СФТ способствует повышению его активности.

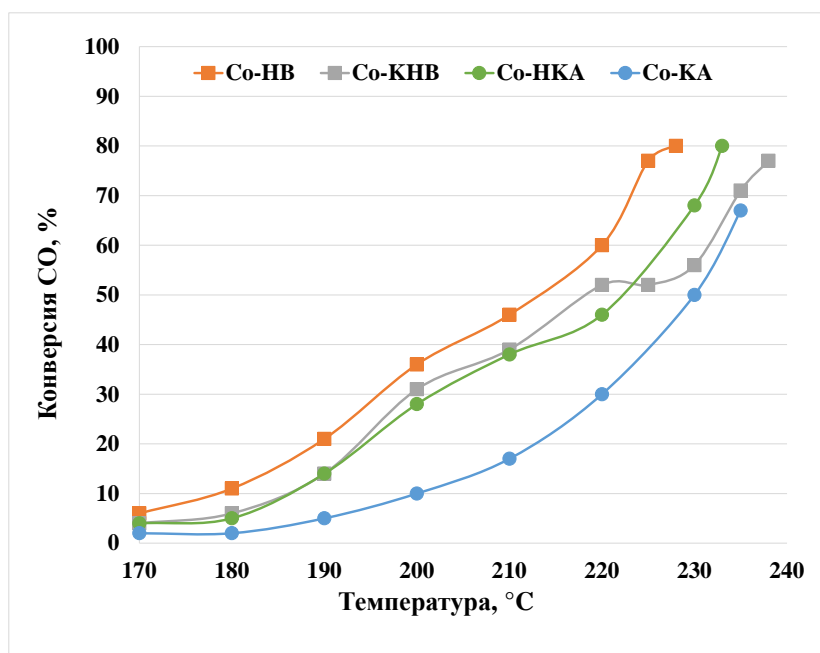


Рисунок 83. Зависимость конверсии СО от температуры СФТ

Селективность образования целевого продукта зависела от температуры синтеза и состава катализатора (рис. 84). Так, в присутствии катализатора Co-КА этот показатель равномерно снижался с 93 до 80% при повышении температуры со 170 до 220°С и резко падал до 53% при 230°С. Удаление части К из состава цеолита привело к селективности образования углеводородов  $C_{5+}$  равной 74–81% при 170–190 °С, которая резко снижалась до 46–55% при 220–233°С. Катализатор на основе катионированного цеолита В характеризовался селективностью 76–81% при 170–200°С, 60% — при 220–230°С и 53–54% при 235–238°С. Тогда как этот показатель в присутствии катализатора Co-НВ составлял 70–74% при 170–190°С, равномерно снижаясь до 51% при 210°С и увеличиваясь до 58% при 228°С.

Выход углеводородов  $C_{5+}$  увеличивался при повышении температуры в присутствии всех катализаторов (рис. 85). Наибольший выход этих продуктов был получен в присутствии катализатора Co-НВ — 92 г/м<sup>3</sup> при 228°С. Катионирование цеолита НВ привело к снижению

выхода углеводородов  $C_{5+}$  до  $82 \text{ г/м}^3$  при  $238 \text{ }^\circ\text{C}$ , а замена цеолита КА на НКА способствовала увеличению этого показателя с  $62 \text{ г/м}^3$  при  $235 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $74 \text{ г/м}^3$  при  $233 \text{ }^\circ\text{C}$ . Таким образом, выход целевого продукта увеличивался при снижении содержания К в цеолитах.

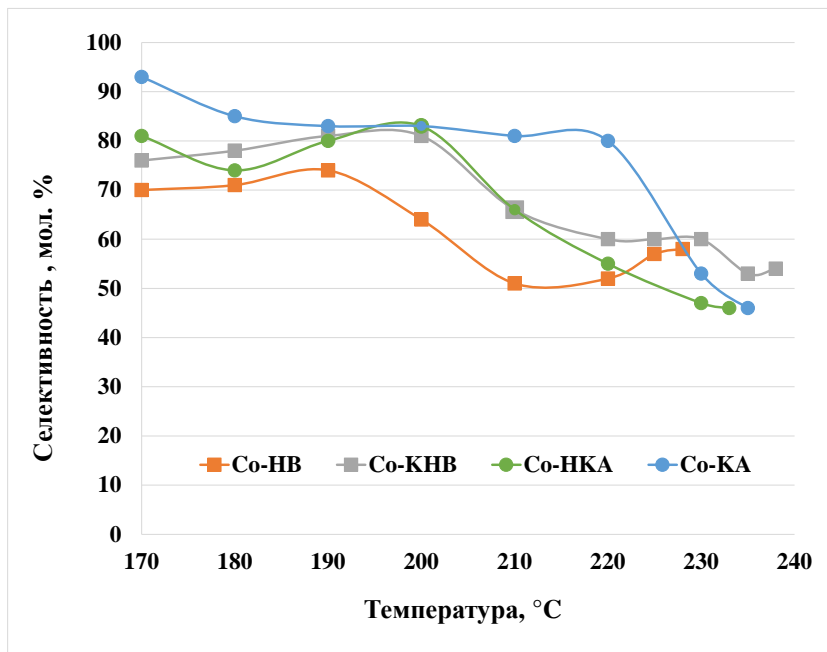


Рисунок 84. Зависимость селективности образования углеводородов  $C_{5+}$  от температуры СФТ

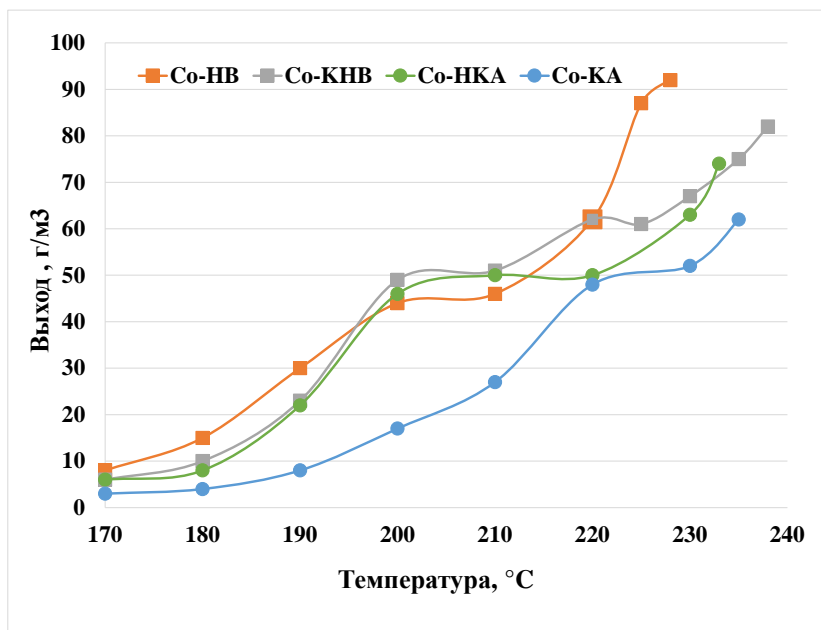


Рисунок 85. Зависимость выхода углеводородов  $C_{5+}$  от температуры СФТ

Селективность образования метана в присутствии катализатора на основе КА мало зависела от температуры в интервале  $170\text{--}220^\circ\text{C}$ , составляя 4–7% (рис. 86), при дальнейшем повышении температуры синтеза этот показатель резко увеличивался (до 32%) при  $235^\circ\text{C}$ . Декатионирование цеолита КА оказало незначительное влияние на селективность в

образовании метана катализатора на его основе при 170–200°C, тогда как при дальнейшем повышении температуры синтеза этот показатель резко увеличивался до 32% при 230°C с некоторым снижением (до 28%) при 233°C. Катионирование цеолита НВ также не оказало влияния на селективность образования метана в интервале 170–200°C, однако при повышении температуры до 220°C этот показатель увеличивался всего до 26 %, несколько снижаясь (до 23%) при 238°C. Селективность в образовании CH<sub>4</sub> в присутствии катализатора на основе цеолита НВ составляла 8–9% при 170–190°C, увеличивалась до 28% при 210°C с последующим снижением до 18% при 228°C.

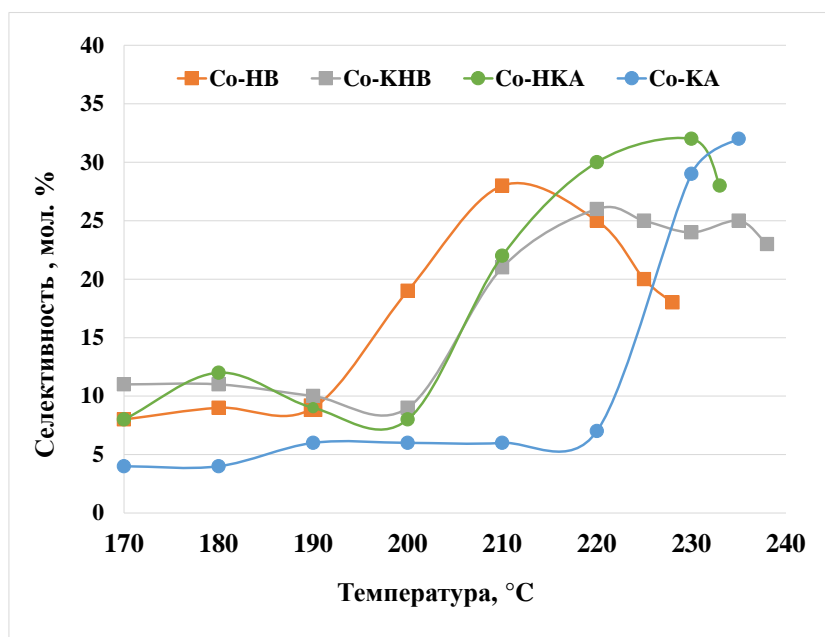


Рисунок 86. Зависимость селективности образования CH<sub>4</sub> от температуры СФТ

Селективность образования насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> в целом увеличивалась при повышении температуры синтеза (рис. 87). Наибольший показатель был получен в присутствии Н-формы цеолита В — 19% при 220 °C, несколько снижаясь — до 16 % — при 228 °C. При этом катионирование цеолита НВ и декатионирование цеолита КА привело к одинаковой селективности образования парафинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, которая составляла 12–14% при 220–238°C. Наименее селективным в образовании этих продуктов был катализатор Со-КА — показатель, полученный в его присутствии, не превышал 11%.

Селективность образования ненасыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> в целом снижалась при повышении температуры и не зависела от содержания К в цеолите, составляя 7–10% при 170–180°C и 1–2% выше 220°C (рис. 88).

Зависимость селективности образования СО<sub>2</sub> от температуры синтеза Фишера–Тропша представлена на рисунке 89. В присутствии всех катализаторов не зависимо от типа цеолита и

содержания в нем К селективность образования диоксида углерода была наименьшей при 200 °С — ~1%, увеличиваясь с ростом температуры синтеза до 7–13% при 228–238°С.

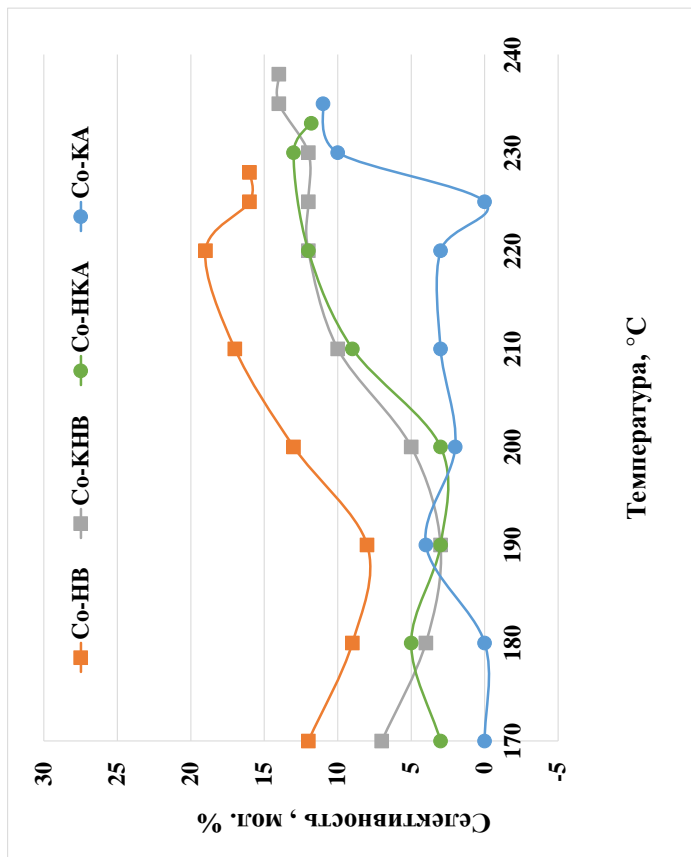


Рисунок 87. Зависимость селективности образования насыщенных углеводородов  $C_2-C_4$  от температуры СФТ

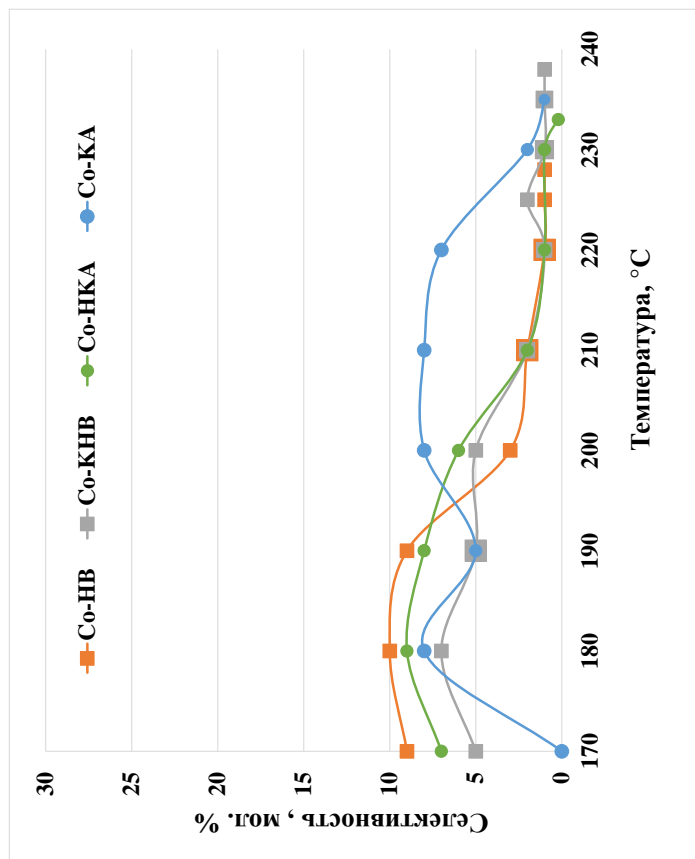


Рисунок 88. Зависимость селективности образования ненасыщенных углеводородов  $C_2-C_4$  от температуры СФТ

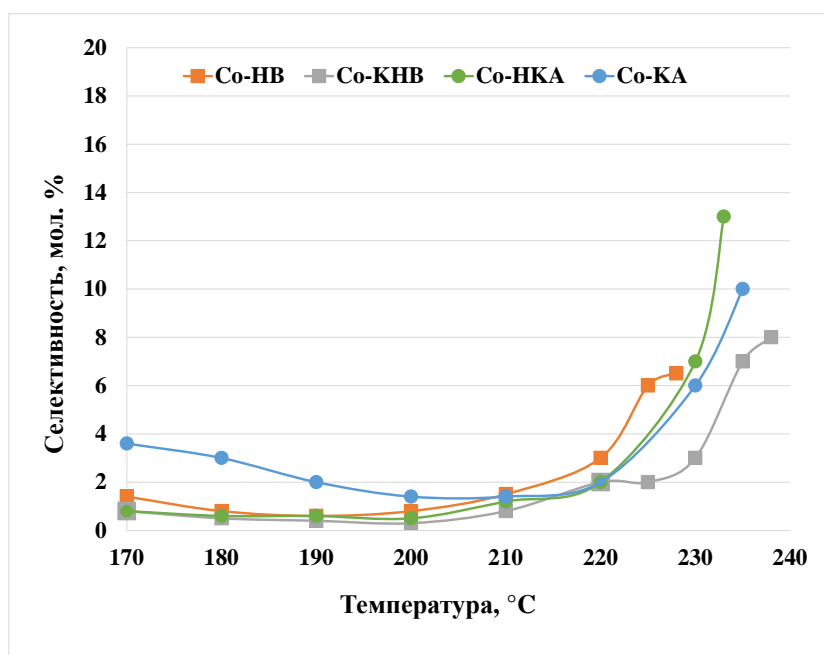


Рисунок 89. Зависимость селективности образования  $\text{CO}_2$  от температуры СФТ

Таким образом, увеличение доли калия в цеолитах типа А и В приводило к повышению оптимальной температуры синтеза и снижению выхода целевого продукта (табл. 23). При этом увеличивалась селективность образования метана — в 1,8 раз — и снижалась селективность образования углеводородов  $\text{C}_{5+}$  — 1,3 раза.

Таблица 23. Основные показатели СФТ при оптимальных температурах катализаторов на основе цеолитов, отличающихся содержанием К

	Содержание К в цеолите, мас. %	Температура, °C	Конверсия $\text{CO}$ , %	Выход углеводородов $\text{C}_{5+}$ , г/м <sup>3</sup>	Селективность образования $\text{C}_{5+}$ , %	Селективность образования $\text{CH}_4$ , %
Co-НВ	0,0001	228	80	92	58	18
Co-КНВ	1,2	238	77	82	54	23
Co-НКА	3,3	233	80	74	46	28
Co-КА	6,8	235	67	62	46	32

#### Влияние объемной скорости

После разработки катализаторов в токе синтез-газа с целью достижения максимально возможной производительности объемную скорость синтез-газа повышали с 1000 до 4000 ч<sup>-1</sup> с шагом 1000 ч<sup>-1</sup>.

На рисунке 90 представлена зависимость конверсии  $\text{CO}$  от объемной скорости синтез-газа. Увеличение доли К привело снижению конверсии  $\text{CO}$ . При этом в зависимости от типа цеолита конверсия  $\text{CO}$  заметно снижалась либо при более низких скоростях синтез-газа (А), либо при более высоких (В). Так, этот показатель увеличивался в 1,4–3,3 раза при 1000–2000 ч<sup>-1</sup> при замене КА на НКА в составе катализатора и снижался в 1,4–3,3 раза — при скоростях

выше  $2000 \text{ ч}^{-1}$  при замене НВ на КНВ. Следует отметить, что наиболее заметное снижение конверсии СО при повышении скорости синтез-газа наблюдалось в присутствии катионированного калием цеолита В: с 76–77 % при  $1000\text{--}2000 \text{ ч}^{-1}$  до 21 % при  $4000 \text{ ч}^{-1}$ .

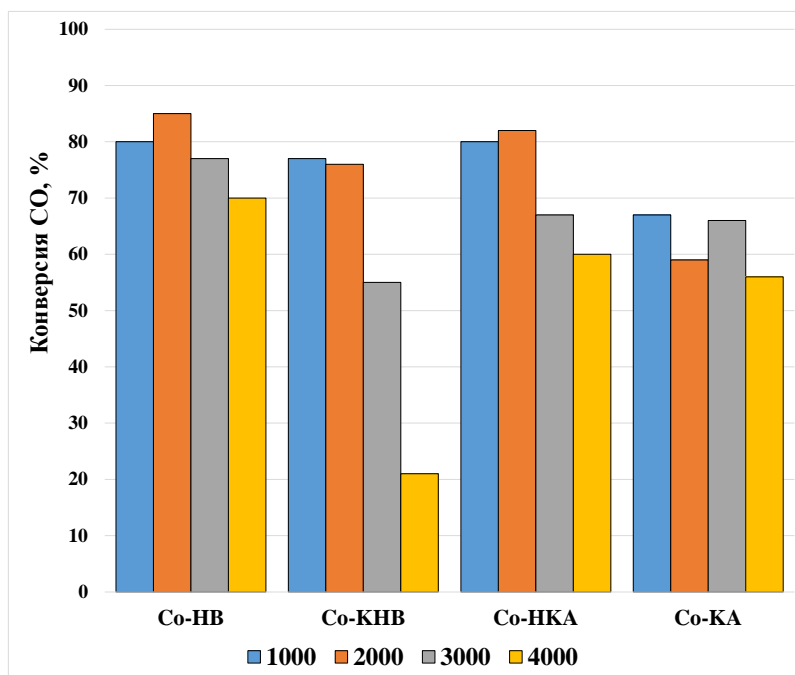


Рисунок 90. Зависимость конверсии СО от объемной скорости синтез-газа

Селективность образования углеводородов  $C_{5+}$  также снижалась при увеличении содержания К в цеолитах (рис. 91). Так, при замене цеолита НВ на катионированный цеолит КНВ в составе катализатора этот показатель снижался в 1,1 раз при  $1000\text{--}3000 \text{ ч}^{-1}$  и почти в 2 — при  $4000 \text{ ч}^{-1}$ . Уменьшение содержания калия в цеолите КА способствовало повышению селективности образования целевого продукта в 1,1 раза при скоростях газа  $2000\text{--}3000 \text{ ч}^{-1}$ .

Селективность образования метана повышалась при увеличении содержания К в цеолите, на основе которого был приготовлен катализатор (рис. 92). Этот показатель увеличивался при введении в катализатор катионированного цеолита КНВ вместо НВ в 1,3–1,4 раза при  $1000\text{--}3000 \text{ ч}^{-1}$  и 2,4 раза — при  $4000 \text{ ч}^{-1}$ . А при введении дектионированного цеолита НКА вместо КА — снижался в 1,4 раза при низких скоростях синтез-газа ( $1000\text{--}3000 \text{ ч}^{-1}$ ). Однако при  $4000 \text{ ч}^{-1}$  селективность образования главного побочного продукта в присутствии Со-НКА и Со-КА не зависела от доли калия в цеолите.



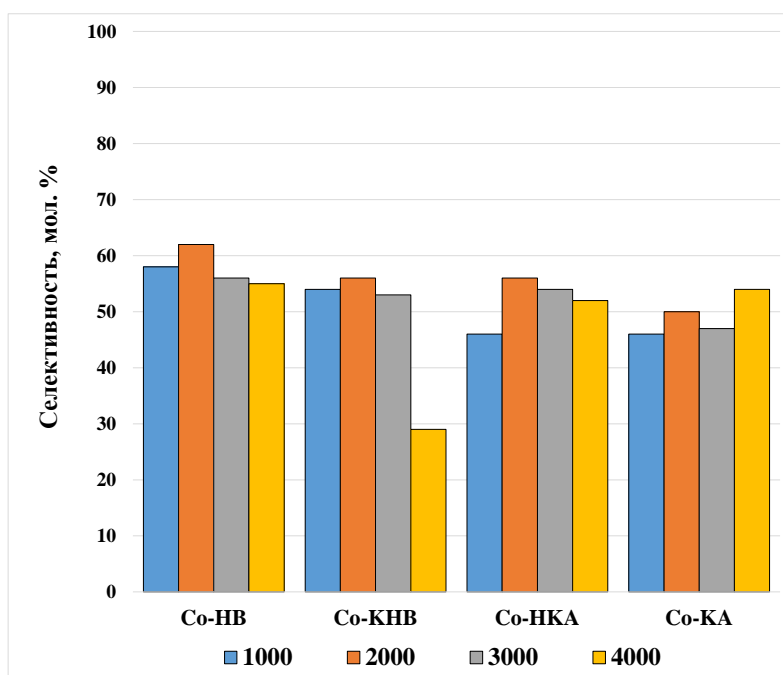


Рисунок 91. Зависимость селективности образования углеводородов C<sub>5+</sub> от объемной скорости синтез-газа

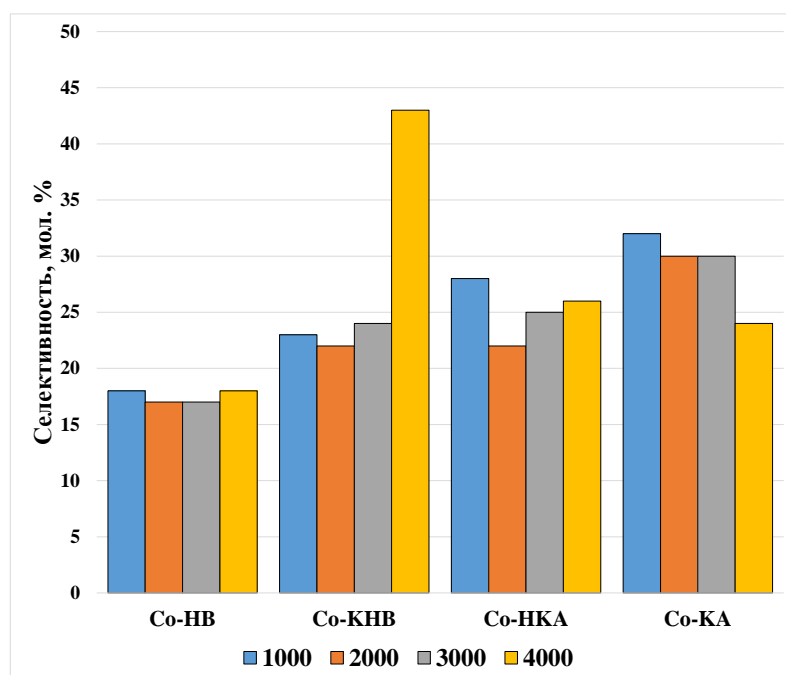


Рисунок 92. Зависимость селективности образования CH<sub>4</sub> от объемной скорости синтез-газа

Селективность образования насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> снижалась с увеличением доли К в катализаторе и замене цеолита В на А (рис. 93): этот показатель, полученный в присутствии катализаторов на основе цеолита НВ, составлял 13–18 %, а в присутствии цеолита А — 11–15 %. Селективность образования ненасыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> также зависела от типа цеолита (рис. 94): так, в присутствии катализаторов на основе цеолита В она составляла 1–11 %, а в присутствии цеолита А — 0,2–4 %. При повышении

скорости синтез-газа этот показатель увеличивался в присутствии всех катализаторов, однако в присутствии цеолита А степень этого увеличения была ниже.

Селективность образования  $\text{CO}_2$  повышалась с 1–6 % до 6–10 % при увеличении содержания К в цеолите с 0 до 6,8 мас. % (рис. 95). Этот показатель практически не зависел от типа цеолита, входящего в состав катализатора смешения.

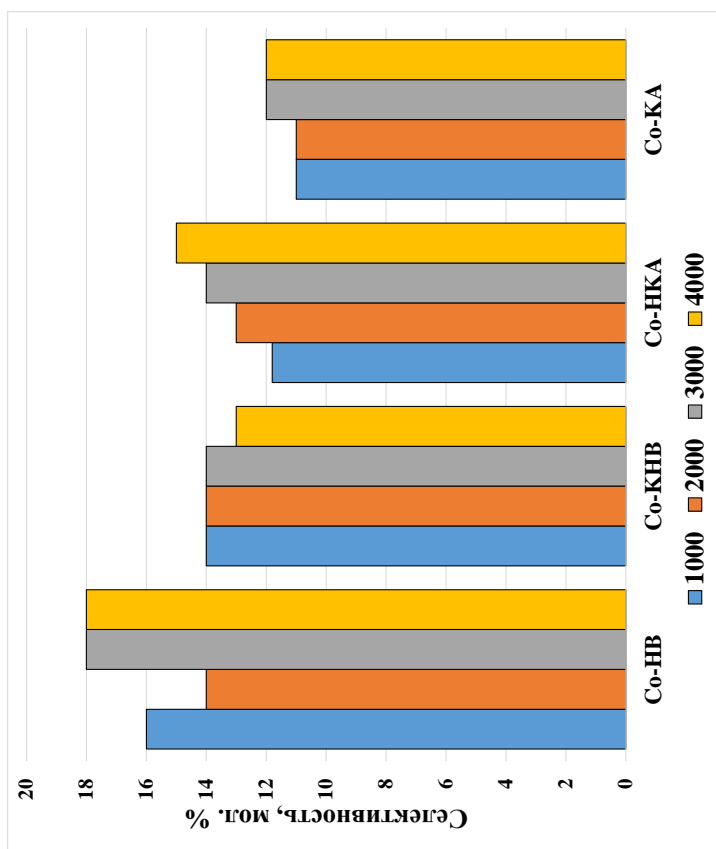


Рисунок 93. Зависимость селективности образования насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> от объемной скорости синтеза газа

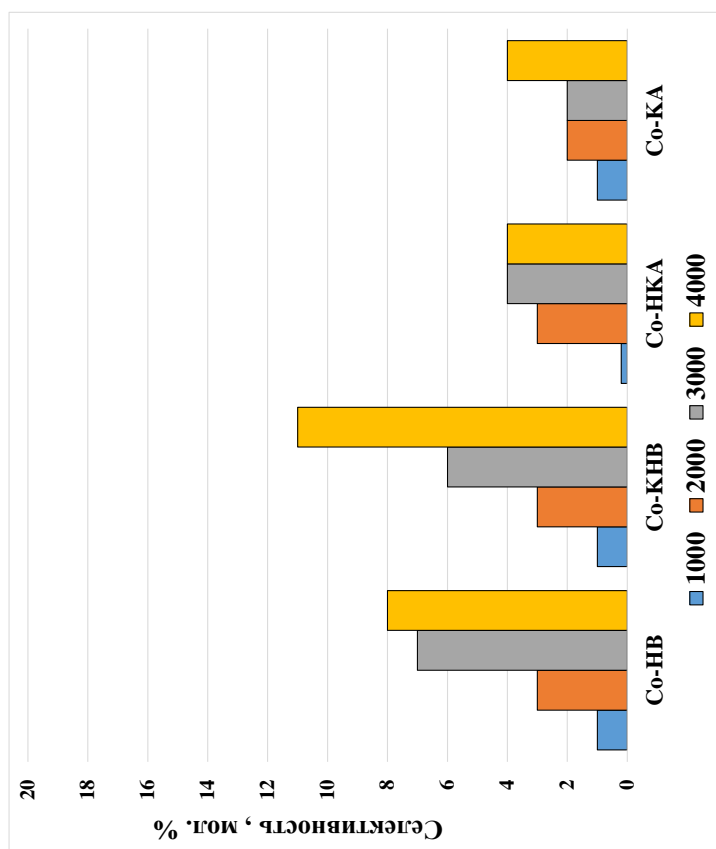


Рисунок 94. Зависимость селективности образования ненасыщенных углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> от объемной скорости синтеза газа

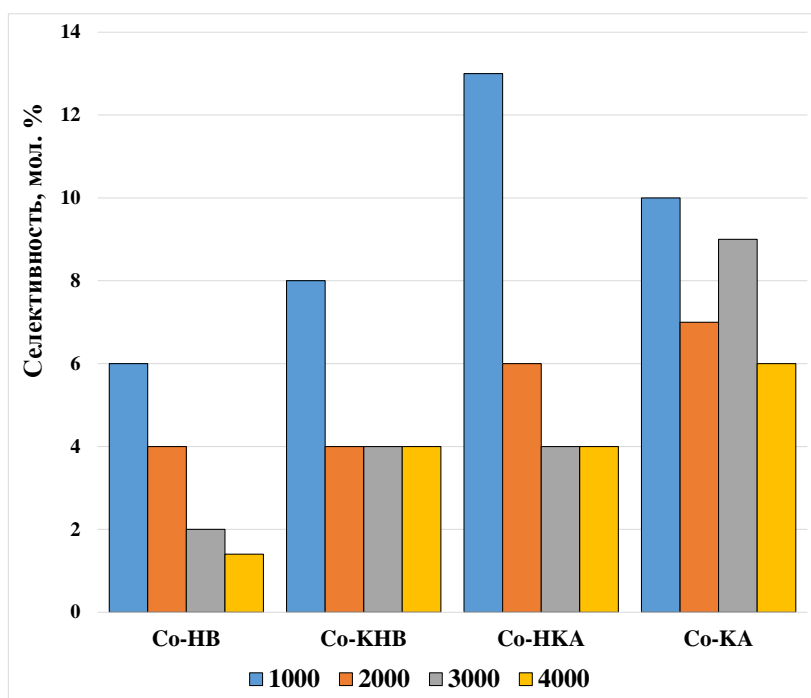


Рисунок 95. Зависимость селективности образования CO<sub>2</sub> от объемной скорости синтез-газа

Производительность катализаторов увеличивалась при повышении скорости синтез-газа с 1000 до 4000 ч<sup>-1</sup> в присутствии всех катализаторов, кроме Co-KNB, который был наиболее производительным при 3000 ч<sup>-1</sup> (рис. 96). Интересно отметить, что этот показатель не зависел от доли К в цеолите. Так, введение в состав катализатора катионированного цеолита КНВ вместо NB привело к снижению производительности синтетической нефти в 1,2–6 раз в зависимости от скорости синтез-газа, причем наибольший показатель в диапазоне 1000–4000 ч<sup>-1</sup> составлял 151 и 274 кгC<sub>5+</sub>/(м<sup>3</sup>·ч) соответственно. А введение в состав катализатора декатионированного цеолита НКА вместо КА привело к повышению производительности в 1,1–1,5 раза в зависимости от скорости газа, причем при 4000 ч<sup>-1</sup> эти показатели были близки и составляли 207–215 кгC<sub>5+</sub>/(м<sup>3</sup>·ч). Кроме того, следует отметить, что этот показатель по-разному реагировал на кислотную обработку при катионировании-декатионировании разных типов цеолита. Так, обработка в кислой среде цеолита В привела к резкому снижению этого показателя, а цеолита А — оказала незначительное влияние. Вероятно, это можно объяснить снижением количества брэнстедовских центров в цеолите В при кислотной обработке в результате удаления внещелочных атомов алюминия [192].

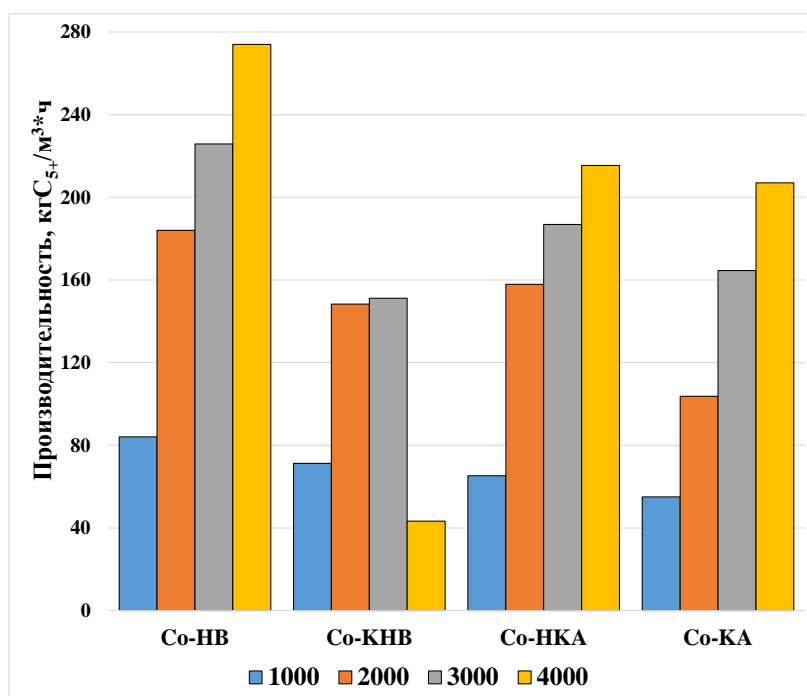


Рисунок 96. Зависимость производительности катализатора от объемной скорости синтез-газа

Удельная активность катализаторов не зависела от типа цеолита и содержания К в нем (рис. 97). Наиболее активным был катализатор на основе декатионированного КА, наименее — на основе частично катионированного HB. По увеличению этого показателя катализаторы можно расположить в следующем ряду: Co-KHB (59 мкмольСО/(гCo·с)) < 73 (Co-KA·10<sup>-6</sup> мольСО/(гCo·с)) < 84 (Co-HB·10<sup>-6</sup> мольСО/(гCo·с)) < 101 (Co-HKA·10<sup>-6</sup> мольСО/(гCo·с)).

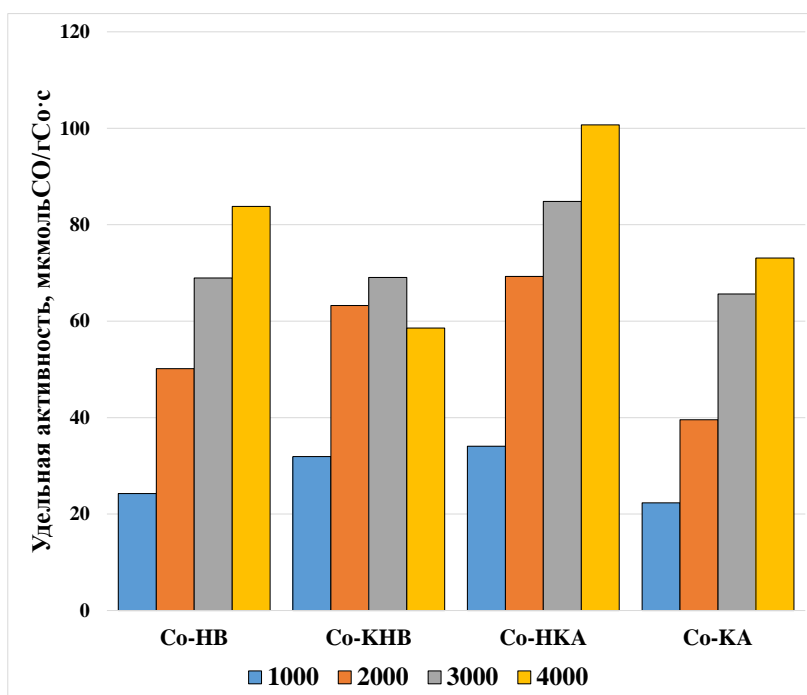


Рисунок 97. Зависимость удельной активности катализатора от объемной скорости синтез-газа

Таким образом, увеличение содержания К в цеолитах типа А и В привело к снижению конверсии СО и селективности образования углеводородов  $C_{5+}$  в присутствии катализаторов на их основе. При этом селективности образования углеводородов  $C_2-C_4$  и  $CO_2$  не зависели от типа цеолита, соответственно снижаясь и увеличиваясь с увеличением содержания К. Производительность катализаторов не зависела от содержания К в катализаторе, причем прослеживается связь этого показателя с кислотной обработкой при катионировании цеолита В.

#### Состав углеводородов $C_{5+}$

Состав углеводородов  $C_{5+}$  также зависел от типа цеолита в составе катализатора, доли калия и скорости синтез-газа (рис. 98–103). Так, доля фракции  $C_5-C_{10}$  в синтетической нефти увеличивалась при повышении скорости газа и снижалась — при увеличении содержания К в цеолите, на основе которого был приготовлен катализатор (рис. 98). В присутствии катализаторов на основе цеолита НВ количество этой фракции увеличивалось с 62 до 75–80 % при повышении объемной скорости синтез-газа с 1000 до 4000  $ч^{-1}$ . А в случае катализаторов на основе цеолита А — с 47–52 до 51–64 %. Увеличение доли К в цеолите с 0 до 6,8 % привело к снижению доли углеводородов  $C_5-C_{10}$  в синтетической нефти с 62 до 47% при 1000  $ч^{-1}$  и с 80 до 51% — при 4000  $ч^{-1}$ .

Доля фракции  $C_{11}-C_{18}$  в синтетической нефти увеличивалась при повышении содержания калия в цеолите, на основе которого был приготовлен катализатор, и снижалась — при повышении скорости синтез-газа (рис. 99). В присутствии катализаторов на основе цеолита типа В содержание фракции  $C_{11}-C_{18}$  в жидких углеводородах снижалось с 33–35 до 19–24 % при увеличении объемной скорости с 1000 до 4000  $ч^{-1}$ , а в присутствии катализаторов на основе цеолита типа А — с 39–42 до 31–39 %. Увеличение доли К в цеолите с 0 до 6,8 мас.% привело к повышению доли углеводородов  $C_{11}-C_{18}$  в синтетической нефти с 35 до 42% при 1000  $ч^{-1}$  и с 19 до 39% — при 4000  $ч^{-1}$ .

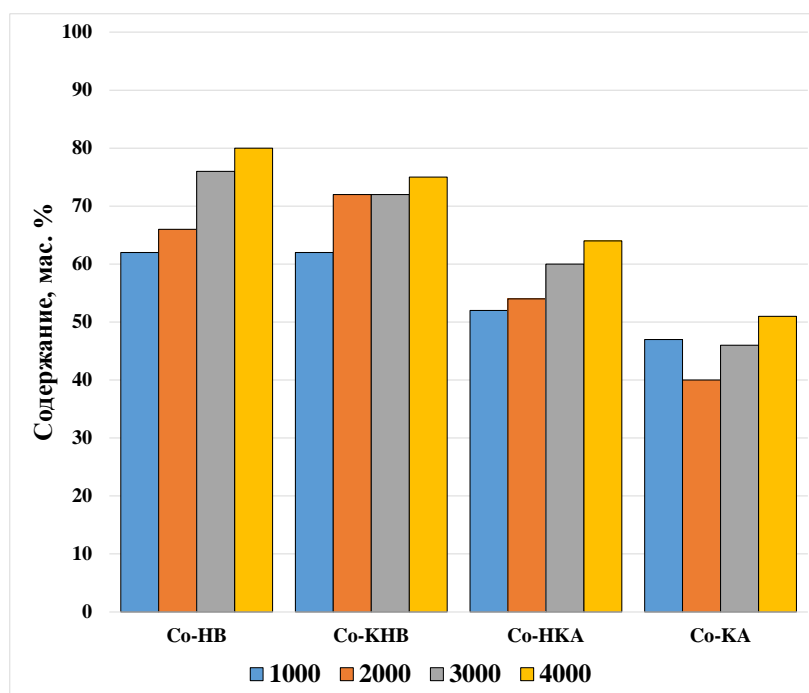


Рисунок 98. Зависимость содержания фракции C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> от объемной скорости синтез-газа

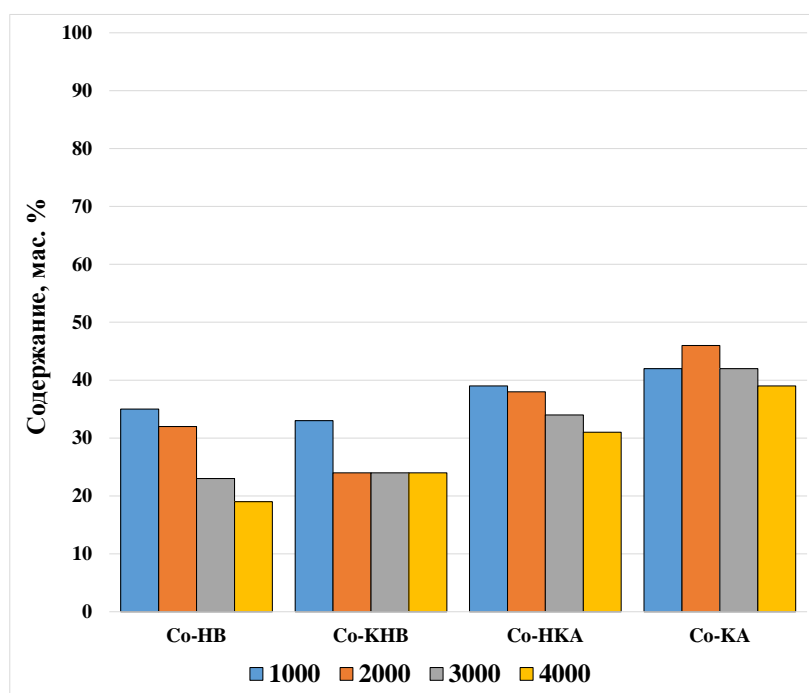


Рисунок 99. Зависимость содержания фракции C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> от объемной скорости синтез-газа

Содержание углеводородов C<sub>19+</sub> в синтетической нефти увеличивалось при повышении содержания К и снижалось при увеличении скорости синтез-газа (рис. 100). Содержание тяжелых углеводородов зависело и от типа цеолита. Так, в присутствии катализаторов на основе цеолита В их содержание снижалось с 3–5 до 1 % при увеличении скорости газа с 1000 до 4000 ч<sup>-1</sup>, а на основе цеолита А — с 9–14 до 5–10 %. Увеличение доли К в цеолите с 0 до 6,8 мас. %

привело к повышению доли углеводородов  $C_{19+}$  в синтетической нефти с 3 до 11% при  $1000 \text{ ч}^{-1}$  и с 1 до 10% — при  $4000 \text{ ч}^{-1}$ .

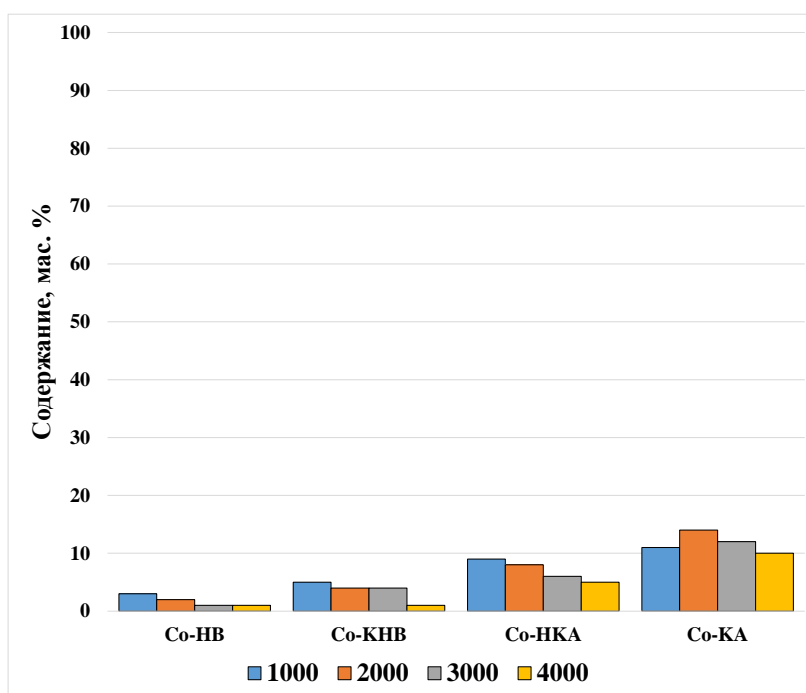


Рисунок 100. Зависимость содержания фракции  $C_{19+}$  от объемной скорости синтез-газа

Содержание олефинов в углеводородах  $C_{5+}$ , полученных в присутствии всех испытанных катализаторов, увеличивалось при повышении объемной скорости синтез-газа (рис.101). Так, в присутствии катализаторов на основе цеолита В количество олефинов  $C_{5+}$  увеличивалось с 10–14 до 37 % при повышении объемной скорости с  $1000$  до  $4000 \text{ ч}^{-1}$ , а катализатора на основе цеолита А — с 4 до 10–14 %. Содержание олефинов в синтетической нефти практически не зависело от доли калия в цеолите, но зависела от типа цеолита: в присутствии цеолита В оно достигало 37%, а цеолита А — не превышало 14%.



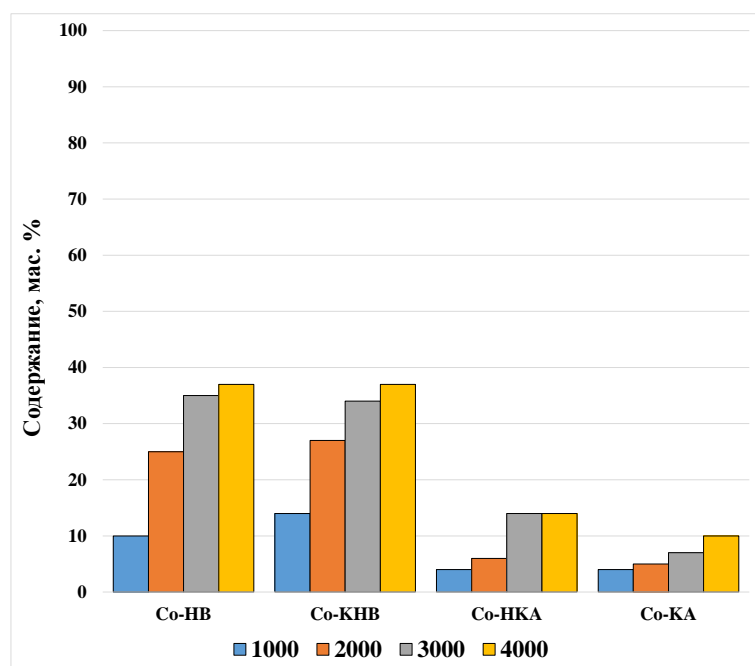
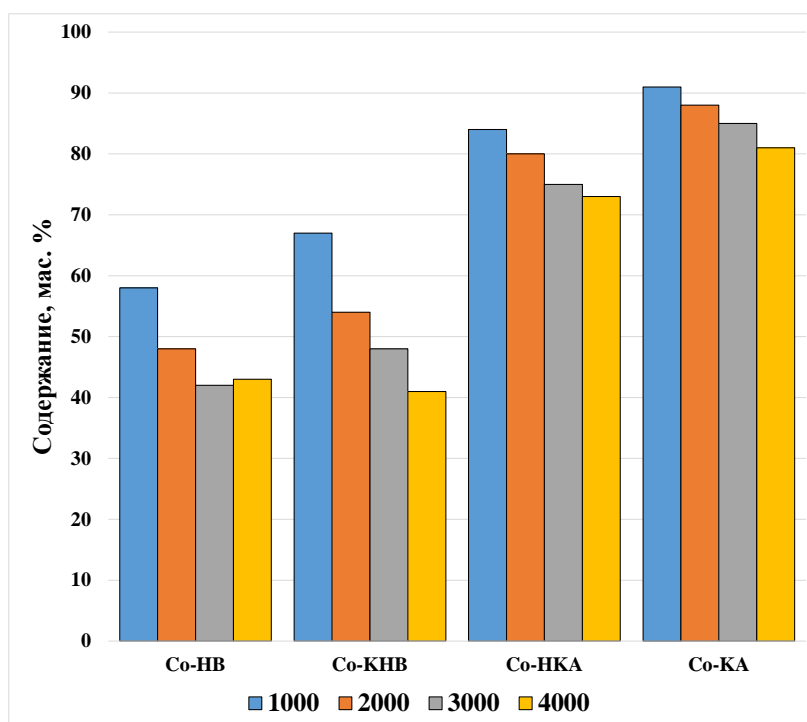


Рисунок 101. Зависимость содержания олефинов от объемной скорости синтез-газа

Содержание н-парафинов в углеводородах  $C_{5+}$  снижалось при повышении скорости синтез-газа и содержания К в катализаторе (рис. 102). Доля этих углеводородов в синтетической нефти, полученной в присутствии катализаторов на основе цеолита В, снижалась с 58–67 до 41–43 % при увеличении скорости газа с 1000 до 4000 ч<sup>-1</sup>, а на основе цеолита А — с 84–91 до 73–81 %. Увеличение доли К в цеолите с 0 до 6,8 мас.% привело к повышению доли н-парафинов в синтетической нефти с 58 до 91 % при 1000 ч<sup>-1</sup> и с 43 до 81 % — при 4000 ч<sup>-1</sup>.



**Рисунок 102. Зависимость содержания н-парафинов от объемной скорости синтез-газа**

Доля изопарафинов в углеводородах  $C_{5+}$  зависела от скорости синтез-газа (рис. 103). Однако эта зависимость определялась составом катализатора. Так, присутствию катализатора Co-NB содержание изопарафинов в синтетической нефти снижалось с 32% при 1000 ч<sup>-1</sup> до 20 % при 4000 ч<sup>-1</sup>, Co-KNB и Co-NKA — не зависело от скорости газа, составляя ~20 и ~12 % соответственно, а Co-KA — увеличивалось с 5 % при 1000 ч<sup>-1</sup> до 9 % при 4000 ч<sup>-1</sup>. Доля этих продуктов в углеводородах  $C_{5+}$  снижалась при увеличении содержания калия в катализаторе (рис. 103). В присутствии катализаторов на основе цеолита типа В образовывалась синтетическая нефть, содержащая 18–32 % изопарафинов, а типа А — 5–14 %. Увеличение доли К в цеолите с 0 до 6,8 мас. % привело к снижению доли изопарафинов в синтетической нефти с 32 до 5 % при 1000 ч<sup>-1</sup> и с 20 до 9 % — при 4000 ч<sup>-1</sup>.

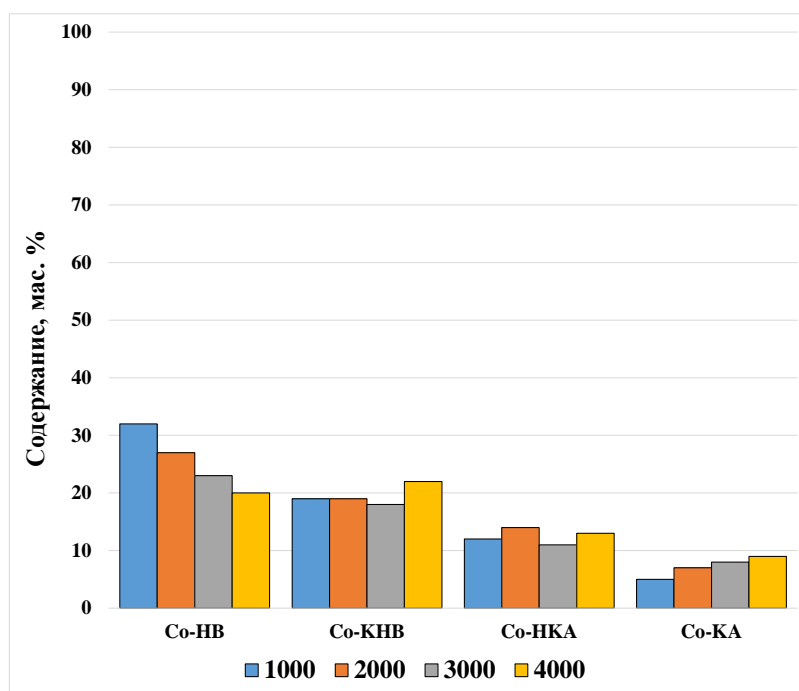


Рисунок 103. Зависимость содержания изопарафинов от объемной скорости синтез-газа

Таким образом, фракционный состав углеводородов  $C_{5+}$  зависел главным образом от содержания К в цеолите, на основе которого был приготовлен катализатор. Групповой состав углеводородов  $C_{5+}$  зависел от типа цеолита, особенно это заметно по содержанию олефинов  $C_{5+}$ , которое увеличивалось минимум в 3,5 раза при замене присутствии цеолита А на В.

Кроме того, следует отметить, что изменение содержания металлического алюминия за время синтеза в катализаторах на основе КНВ и НКА также зависело от типа цеолита: в присутствии цеолита НВ окисление теплопроводящей добавки было за пределами погрешности определения. При этом декатионирование цеолита КА привело к снижению доли окисленного металлического алюминия с 72 до 52 %.

В таблице 24 приведен групповой состав фракций  $C_5-C_{10}$ ,  $C_{11}-C_{18}$  и  $C_{19+}$  синтетической нефти, полученной в присутствии катализаторов на основе катионированного цеолита НВ и частично декатионированного цеолита КА и катализаторов сравнения (Co-NB и Co-KA) в синтезе при  $4000 \text{ ч}^{-1}$ .

Увеличение содержания К в цеолитах, на основе которых были приготовлены катализаторы, привело к снижению содержания фракции  $C_5-C_{10}$  в синтетической нефти. Ее групповой состав зависел в первую очередь от типа цеолита. Однако при катионировании цеолита НВ снижение доли углеводородов  $C_5-C_{10}$  произошло в основном за счет n-парафинов, содержание которых снизилось в 1,1 раза, при этом доля олефинов  $C_5-C_{10}$  снизилась незначительно. Частичное декатионирование цеолита КА привело к увеличению количества фракции  $C_5-C_{10}$  за счет олефинов в 1,3 раза, n-парафинов — в 1,2 раза, а изопарафинов — в 1,4

раза. Таким образом, для получения компонентов бензинового топлива больше подходят катализаторы на основе цеолитов в Н-форме, поскольку в их присутствии образуется синтетическая нефть с большим содержанием углеводородов  $C_5-C_{10}$ .

**Таблица 24 Состав продуктов СФТ, образовавшихся в присутствии катализаторов на основе цеолитов, отличающихся содержанием К**

		Со-НВ	Со-КНВ	Со-НКА	Со-КА				
мас. %									
$C_5-C_{10}$	олефины	35,9	44,8	34,2	45,8	12,5	19,6	9,3	18,5
	н-парафины	30,7	38,4	27	36,2	44,4	69,6	37,1	73,6
	изопарафины	13,4	16,8	13,4	18,0	6,9	10,8	4	7,9
	$\Sigma$	80	100	74,6	100	63,8	100	50,4	100
$C_{11}-C_{18}$	олефины	1	5,1	3,4	14,0	0,9	2,9	1	2,5
	н-парафины	11,5	59,3	12,8	52,9	24,4	79,2	33,6	85,5
	изопарафины	6,9	35,6	8	33,1	5,5	17,9	4,7	12
	$\Sigma$	19,4	100	24,2	100	30,8	100	39,3	100
$C_{19+}$	олефины	0	0	0	0	0	0	0	0
	н-парафины	0,6	100	1,2	100	4,9	90,7	9,9	96,1
	изопарафины	0	0	0	0	0,5	9,3	0,4	3,9
	$\Sigma$	0,6	100	1,2	100	5,4	100	10,3	100

Содержание фракции  $C_{11}-C_{18}$  в синтетической нефти увеличивалось при повышении содержания К в цеолите. Групповой состав этой фракции зависел от типа цеолита, входящего в состав катализатора, и содержания в нем К. Так, катионирование цеолита НВ привело к увеличению доли углеводородов  $C_{11}-C_{18}$  за счет парафинов нормального строения в 1,1 раза, изопарафинов — в 1,4 раза, а олефинов — в 3,4 раза (табл. 24). Декатионирование цеолита КА привело к снижению содержания фракции  $C_{11}-C_{18}$  в 1,3 раза в основном за счет н-парафинов. Таким образом, катализаторы на основе цеолита КА, в том числе частично декатионированного, могут быть использованы для получения компонентов дизельного топлива.

Углеводороды  $C_{19+}$  были представлены в основном н-парафинами, а их содержание в синтетической нефти зависело от типа цеолита и увеличивалось при увеличении содержания в них калия. Интересно отметить, что в присутствии цеолита А образовывались углеводороды  $C_{19+}$ , содержащие до 9% изопарафинов.

Таким образом, можно предположить, что в присутствии «чистой» катионной формы цеолита КА превращения углеводородов СФТ протекают в основном по мономолекулярному механизму, а снижение степени катионирования и особенно замена узкопористого цеолита на широкопористый увеличивает вклад в превращения углеводородов бимолекулярного механизма. Это предположение подтверждается и анализом данных о составе газообразных углеводородов (рис. 104).

Как известно [46], образование углеводородов  $C_2$ – $C_4$  может протекать как на металлсодержащих активных центрах катализатора по основным реакциям СФТ, так и в результате вторичных превращений углеводородов на кислотных центрах цеолита. При этом заниженное (как правило) содержание этилена в продуктах синтеза может быть объяснено его реадсорбцией на Со-содержащих центрах с последующим участием в росте углеводородной цепи или гидрировании до этана [37–39, 53, 345].

Из данных, представленных на рисунке 104, хорошо видно, что при увеличении степени катионирования происходит снижение содержания олефинов  $C_3$ – $C_4$  и повышение — метана, что позволяет предположить увеличение вклада мономолекулярного механизма во вторичные превращения углеводородов [351–352]. Такие же тенденции наблюдаются при замене цеолита В на цеолит А.

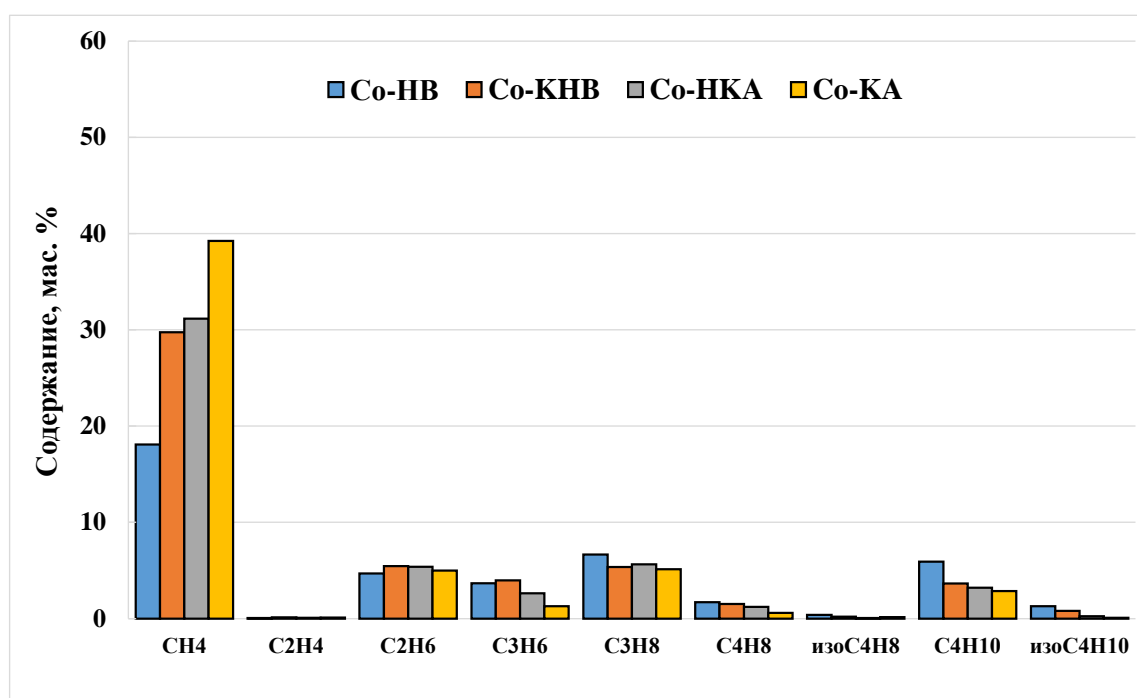


Рис. 104. Состав продуктов синтеза Фишера–Тропша

Таким образом, в присутствии частично катионированных цеолитов превращения углеводородов СФТ протекают по обоим механизмам — моно- и бимолекулярным, а вклад каждого из них определяется степенью катионирования и типом цеолита.

### 3.4 Влияние типа и формы цеолита на механизм превращения синтетической нефти

Основные закономерности, в соответствии с которыми протекают превращения углеводородов, образовавшихся на активных кобальт-содержащих центрах, на цеолитах в Н- и

катионных формах, были изучены в присутствии порошкообразных цеолитов CaA, NaX, HY30 и HB по методике, описанной в Главе 2.8. Эксперименты проводили при 250 °С и объемной скорости инертного газа 2000 ч<sup>-1</sup>. В качестве сырья использовали синтетическую нефть следующего состава: 6 % олефинов, 82 % n-парафины, 11 % изопарафинов; 53 % C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>, 37 % C<sub>11</sub>–C<sub>18</sub> и 10 % C<sub>19+</sub>.

Конверсия синтетической нефти в газообразные продукты зависела от типа и формы цеолита и увеличивалась в следующем ряду: NaX (1 %) < HY30 (2 %) < CaA (5 %) < HB (14 %).

Из данных, представленных на рисунке 105, хорошо видно, что в присутствии цеолитов CaA и NaX образуется меньше олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, что подтверждает сделанное ранее предположение о большем вкладе мономолекулярному механизму вторичных превращений углеводородов в присутствии катионных форм цеолитов. Стоит отметить, что в присутствии цеолита в натриевой форме в продуктах реакции были обнаружены следы метана. Высокое содержание олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> в продуктах, образующееся на высококремнеземных цеолитах Y и B, говорит о том, что вторичные превращения углеводородов на них протекают преимущественно по бимолекулярному механизму.

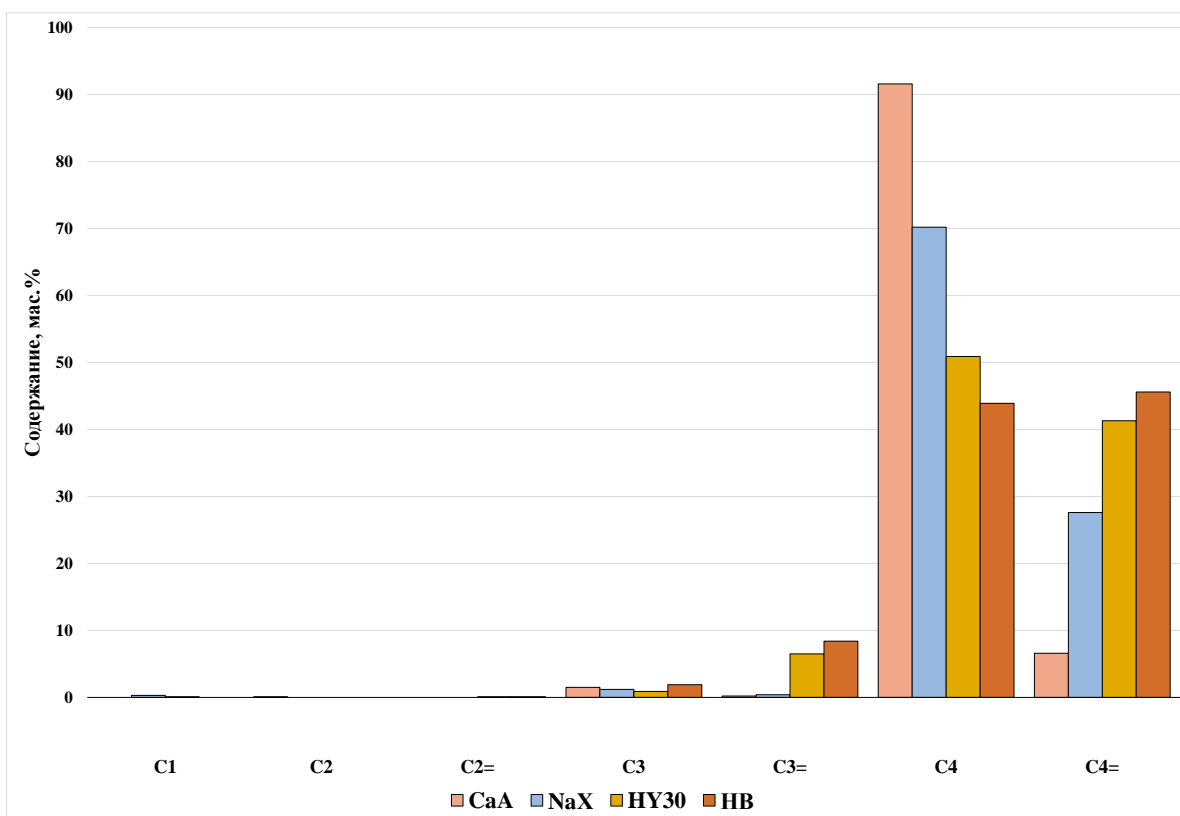


Рисунок 105. Состав газообразных продуктов превращения синтетической нефти

На рисунке 106 представлено изменение фракционного состава синтетической нефти, рассчитанное как разница в содержании соответствующих фракций до и после ее контакта с

цеолитом. Хорошо видно, что в присутствии цеолитов в катионной форме вне зависимости от типа цеолита и катиона, содержание фракции  $C_5-C_{10}$  в синтетической нефти снижалось за счет увлечения доли углеводородов  $C_{11}-C_{18}$  и  $C_{19+}$ . В присутствии цеолита CaA количество фракции  $C_5-C_{10}$  снижалось наиболее существенно, при этом образовывалось наибольшее количество высокомолекулярных углеводородов  $C_{19+}$ . В присутствии цеолита HY30 углеводороды фракции  $C_5-C_{10}$  подвергались олигомеризации с образованием в основном углеводородов  $C_{11}-C_{18}$ , количество которых увеличивалось наиболее значительно. При этом содержание  $C_{19+}$  в получаемой в присутствии HY30 смеси углеводородов было заметно ниже, чем в присутствии катионированных цеолитов. Состав жидких углеводородов, полученный в присутствии цеолита HB, существенно отличался от полученного в присутствии CaA, NaX и HY30. Так, в его присутствии прирост фракции  $C_{11}-C_{18}$  был за счет крекинга высокомолекулярных углеводородов, при этом также образовывались углеводороды  $C_5-C_{10}$ .

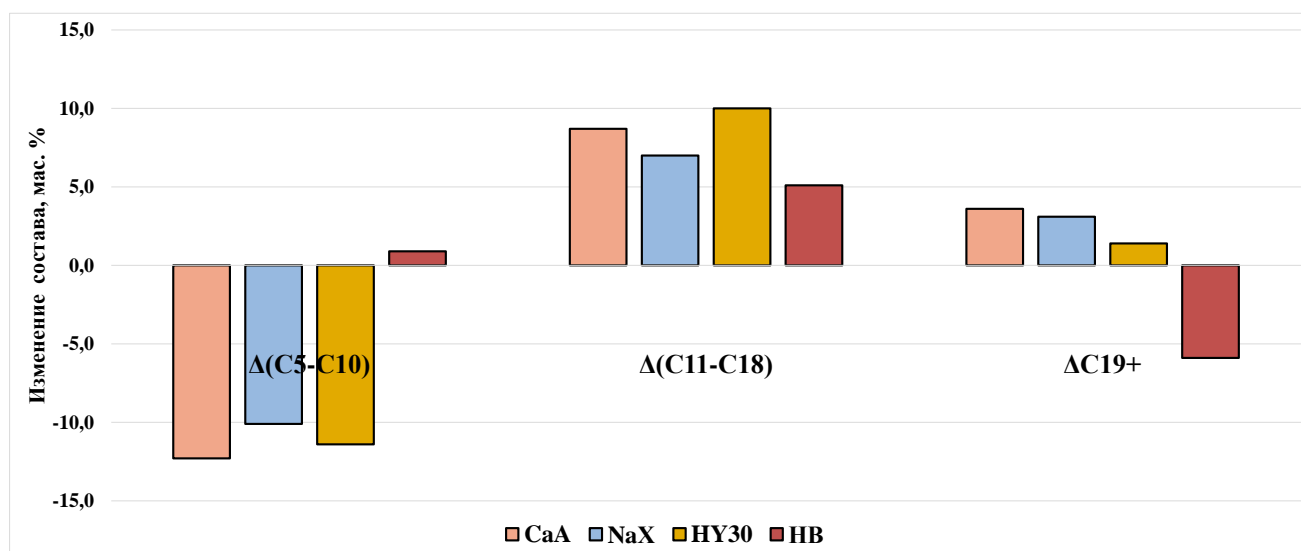


Рисунок 106. Изменение фракционного состава синтетической нефти

Изменения в групповом составе синтетической нефти, наблюдаемые при  $250^\circ\text{C}$ , также зависели от типа и формы цеолита (рис. 107). В присутствии катионных форм цеолитов олефины подвергались гидрированию и изомеризации. Н-формы цеолитов были более активны в изомеризации, что наиболее заметно по изменению группового состава синтетической нефти в результате контакта с цеолитом HB: в его присутствии и олефины и н-парафины расходовались на образование изопарафинов.

Таким образом, процессы крекинга и изомеризации углеводородов  $C_{5+}$  протекают в условиях синтеза Фишера–Тропша ( $250^\circ\text{C}$ ) в присутствии всех исследованных цеолитов независимо от типа и формы. В соответствии с литературными данными наиболее активны в этих процессах цеолиты в Н-формах [150, 174–176, 271]. Однако процесс олигомеризации более

активно протекает в присутствии катионных форм цеолитов. Следовательно, для селективного получения компонентов дизельного топлива необходимо их наличие в составе кобальтового катализатора СФТ.

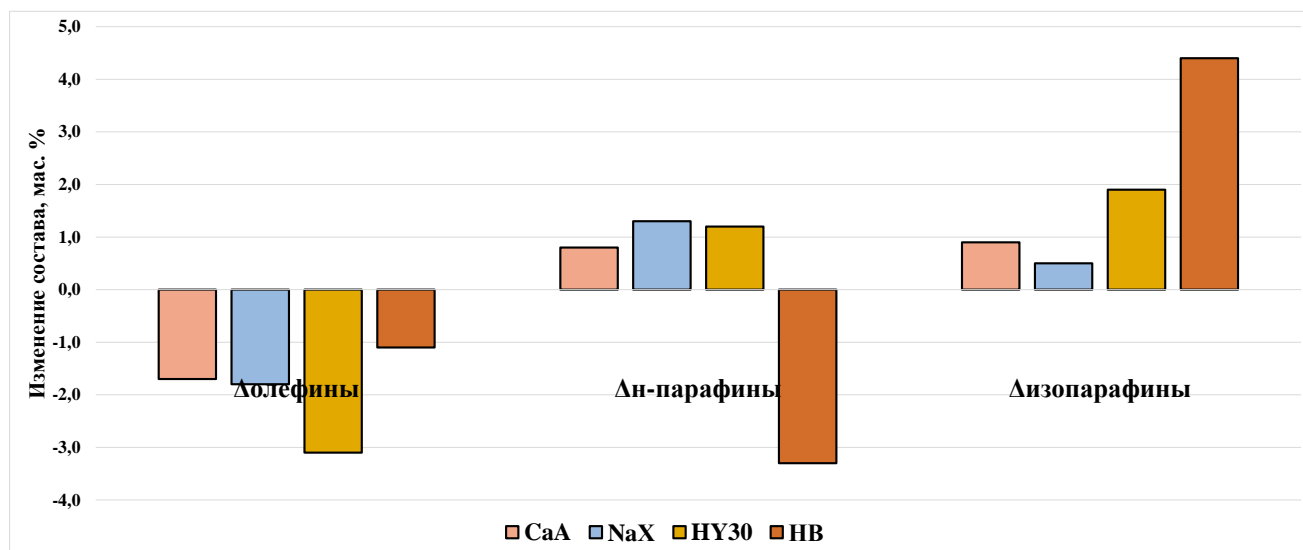


Рисунок 107. Изменение группового состава синтетической нефти

### 3.5 Сравнительный анализ синтетической и минеральной нефти

Синтез компонентов бензинового топлива в процессе Фишера–Тропша, реализованный в промышленности компанией Sasol, проводят на железных катализаторах при сравнительно высоких температурах и давлениях (340 °С и 3,5 МПа, так называемый высокотемпературный синтез Фишера–Тропша) [1, 81, 88]. При этом образуется синтетическая нефть, содержащая до 40 % бензиновой фракции, которая характеризуется низким ОЧ, так как содержит в основном линейные углеводороды и не содержит ароматических углеводородов и разветвленных углеводородов. 20 % из образующихся продуктов составляют пропилен и бутилен, которые могут быть направлены на олигомеризацию и изомеризацию для получения разветвленных продуктов и увеличения октанового числа бензина [52]. Таким образом, получаемая в традиционном синтезе Фишера–Тропша бензиновая фракция требует проведения изомеризации для увеличения октанового числа бензина.

Перечисленные выше недостатки синтетического бензина, в том числе высокое содержание линейных углеводородов и низкое — ароматики, являются преимуществами для получения из СО и Н<sub>2</sub> компонентов дизельного топлива с высоким цетановым числом. Выход этих продуктов в традиционном СФТ составляет не более 20 %, а после гидропереработки восков увеличивается до 45–50 % с цетановым числом около 70 [52, 69]. Для обеспечения необходимого качества дизельного топлива цетановое число должно составлять по крайней



мере 45, поэтому компоненты дизельного топлива, получаемые в синтезе ФТ, могут быть использованы для улучшения качества топлива с более низким ЦЧ [72].

В таблице 25 приведен групповой состав фракций C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>, C<sub>9</sub>–C<sub>14</sub> и C<sub>11</sub>–C<sub>18</sub>, приблизительно соответствующих прямогонным бензиновой и дизельной фракциям, полученным в присутствии композитных кобальтовых катализаторов.

**Таблица 25. Сравнение группового состава углеводородов**

Фракция	Температуры кипения, °С	Групповой состав	Синтез Фишера–Тропша на кобальтовых катализаторах, содержащих цеолиты		Требования <sup>1</sup>
			в катионной форме	в Н-форме	
			мас. %		
Бензиновая фракция	Н.к.–175 °С	Н-парафины	65–70	31–50	<sup>2</sup>
		Изопарафины	7–8	27–30	Необходимы <sup>3</sup>
		Олефины	17–20	36–38	14–25
		Нафтены	–		<sup>4</sup>
		Ароматика			12–20
		Оксигенаты			Менее 2
Керосиновая фракция	150–235 °С	Н-парафины	70–80	34–65	<sup>5</sup>
		Изопарафины	12–14	14–43	10–12
		Олефины	7–19	11–24	10–18
		Нафтены	–		Желательны
		Ароматика			10–20
		Оксигенаты			Менее 2
Дизельная фракция	190–320 °С	Н-парафины	79–88	менее 25 %	<sup>6</sup>
		Изопарафины	10–15		
		Олефины	2–6		10–18
		Нафтены	–		<sup>7</sup>
		Ароматика			5–10
		Оксигенаты			<sup>8</sup>

В присутствии композитных катализаторов на основе цеолитов в катионной форме образуется синтетическая нефть, содержащая до 45 % керосиновой и 40 % дизельной фракции.

В состав керосиновой фракции входит до 80 % парафинов нормального строения, повышенное содержание изопарафинов улучшает низкотемпературные характеристики топлива. В состав дизельной фракции входит более 80 % н-парафинов, благодаря чему цетановое число дизельной фракции достигает 77. По содержанию олефинов и изопарафинов такая синтетическая нефть удовлетворяет регламентируемым требованиям. Известно, что

<sup>1</sup> рассчитаны из требований ГОСТов для топлив (ГОСТ Р 51105-97, ГОСТ Р 51866-2002, ГОСТ Р 52201-2004, ГОСТ 305-82)

<sup>2</sup> регламентируются эксплуатационными показателями

<sup>3</sup> Важны для достижения ОЧ

<sup>4</sup> регламентируются эксплуатационными показателями

<sup>5</sup> регламентируются эксплуатационными показателями

<sup>6</sup> регламентируются эксплуатационными показателями

<sup>7</sup> регламентируются эксплуатационными показателями

<sup>8</sup> регламентируются эксплуатационными показателями

нормальные парафины и олефины воспламеняются легче, чем ароматические углеводороды [69], содержание которых в синтетической нефти не превышает 0,5 %. Температура застывания такого дизельного топлива выше, чем у минерального [71, 83].

В присутствии катализаторов на основе цеолитов в H-форме образуется до 85 % компонентов бензинового ряда, содержащие не менее 27 % разветвленных парафинов. Олефины, содержание которых превышает требуемые значения, могут быть направлены на изомеризацию для увеличения октанового числа бензина.

#### 4. Заключение

Синтетическая нефть (смесь углеводородов, выкипающая при температуре до 450 °С), полученная из СО и Н<sub>2</sub>, является одним из альтернативных источников углеводородов, в частности, для производства высококачественных моторных топлив. Возможность варьировать состав такой нефти — актуальная задача, позволяющая снизить затраты на дополнительные операции по облагораживанию топливных фракций. Сочетание в катализаторе СФТ свойств активного металла и цеолита является одним из способов решения этой задачи. В данной работе впервые показано, что введение в состав кобальтовых катализаторов СФТ цеолитов в катионной форме позволяет получать синтетическую нефть, обогащенную углеводородами керосиновой и дизельной фракций, из СО и Н<sub>2</sub> без дополнительной высокотемпературной обработки водородом. При этом расчетное цетановое число фракции С<sub>11</sub>–С<sub>18</sub> достигает 77, а температура помутнения (застывания) полученного продукта снижается до –60°С. По количеству олефинов и изопарафинов синтетическая нефть, полученная в присутствии катализаторов на основе катионных форм цеолитов, удовлетворяет регламентируемым требованиям. Нормальные парафины и олефины воспламеняются легче, чем ароматические углеводороды [69], содержание которых в синтетической нефти, полученной в присутствии цеолитсодержащих кобальтовых катализаторов, не превышает 0,5 %. Кроме того, углеводороды с числом атомов углерода в цепи выше 28 в такой синтетической нефти практически отсутствуют.

Установлено, что все катализаторы, содержащие катионированные цеолиты, активны в получении синтетической нефти из СО и Н<sub>2</sub> без необходимости применять гидрокрекинг и другие методы высокотемпературной обработки.

Сравнительный анализ показал, что свойства катализаторов на основе катионированных цеолитов зависят от способа введения активного металла: Наиболее производительным и селективным был пропиточный катализатор на основе цеолита НВ. Среди катализаторов в катионной форме — пропиточный на основе СаА был более производительным при высоких нагрузках по синтез-газу, что связано, вероятно, с расстоянием между металлическим и

цеолитным активными центрами. Однако состав синтетической нефти в меньшей степени зависел от этого расстояния и определялся в основном свойствами цеолитного компонента. Следует отметить, что при сравнимой активности и производительности температура синтеза была выше для катализаторов смешения, что могло компенсировать увеличение расстояния между активными центрами во вторичных превращениях углеводородов СФТ.

Установлено, что указанные изменения в составе синтетической нефти происходят за счет вторичных превращений углеводородов СФТ на цеолитных центрах, протекающих в присутствии катионных формц цеолитов преимущественно по мономолекулярному механизму. Такой механизм предполагает увеличение выхода метана и насыщенных углеводородов, что и наблюдается в присутствии катионированных цеолитов независимо от способа введения активного металла.

Показано, что каталитические свойства кобальт-цеолитного катализатора синтеза ФТ определяются в первую очередь типом цеолита: наиболее производительный и селективный в образовании углеводородов  $C_{5+}$  был катализатор на основе цеолита типа ВЕА, обладающий относительно большим диаметром окон и прямолинейными каналами. Введение в состав катализатора цеолита FAU, обладающего входными окнами близкого размера, но нелинейной системой каналов, приводило к снижению селективности образования целевого продукта. При введении узкопористого цеолита LTA с линейными каналами также приводило к снижению селективности, однако при этом снижалась и производительность по целевому продукту.

Состав синтетической нефти в большей степени зависит от природы катиона в составе цеолитного компонента кобальтового катализатора синтеза ФТ: замена Н-формы на щелочную приводит к снижению доли олефинов  $C_{5+}$  и увеличению доли углеводородов  $C_{11+}$ . При этом с увеличением степени катионирования цеолита в образующейся синтетической нефти возрастает доля более тяжелых фракций. Кроме того, содержание парафинов нормального строения увеличивается, а олефинов и изопарафинов — снижается.

Синтетическая нефть промежуточного состава образовывалась в присутствии цеолита в щелочноземельной форме, что может быть связано с существованием Бренстедовских центров, представленных силанольными группами, образующимися при гидролизе воды под действием двухзарядных катионов. Увеличение содержания такого цеолита в составе катализатора привело к увеличению содержания фракции  $C_9-C_{14}$ . А также к снижению доли олефинов в углеводородах  $C_{5+}$  за счет увеличения доли парафинов нормального строения.

Вода является неотъемлемым продуктом синтеза Фишера–Тропша, поэтому необходимо учитывать ее роль в процессах, протекающих на поверхности катализатора, особенно в синтезе на кобальтовых катализаторах, которые малоактивны в реакции конверсии СО водяным паром,

что приводит к накоплению воды в реакционной зоне. Это может способствовать улучшению транспорта реагентов и продуктов внутри частиц катализатора, а также положительно влиять на кинетику реакции: например, снижать энергетический барьер диссоциации СО. Однако наличие воды в реакционной зоне приводит к снижению срока службы катализаторов в результате образования неактивных оксидов кобальта или невосстанавливаемых соединений металл–носитель. Даже частичное удаление воды из реакционной зоны может увеличить срок службы катализатора СФТ, т.к. при низких парциальных давлениях влияние воды менее значимо. Помимо технологических решений проблемы избыточного парциального давления паров воды в реакторе, например, с помощью конденсационной ловушки или рецикла по отходящему газу, возможно решение этой проблемы другими способами, например, химическим модифицированием поверхности катализатора.

В данной работе показано, что одним из перспективных способов контроля участия реакционной воды в синтезе Фишера–Тропша на кобальтовых катализаторах является использование цеолитов в качестве их компонентов. Отношение цеолитов к воде зависит от их типа, формы и модуля. При этом они способны не только адсорбировать воду из ее смесей с углеводородами, но и образовывать на поверхности цеолитов дополнительные Бренстедовские центры, активные в превращениях углеводородов. Предполагается, что наличие в реакционной среде воды может снижать способность цеолита в Н-форме крекировать длинноцепочные углеводороды, поскольку она конкурирует с н-парафинами за адсорбцию на кислотных центрах Бренстеда. Кроме того, электростатическое поле акцепторного центра цеолита в Н-форме позволяет молекуле воды проявлять свойства кислотного центра Бренстеда. При этом вода не оказывает окислительного действия на металлсодержащую теплопроводящую составляющую композитного катализатора, необходимую для получения высокопроизводительного катализатора. Таким образом, вода синтеза активно участвует во вторичных превращениях углеводородов, образовавшихся на кобальтсодержащих центрах, что позволяет варьировать состав синтетической нефти.

## **5. Выводы**

1. Установлено, что гранулированные кобальтовые катализаторы, содержащие цеолиты в катионных формах, позволяют получать из СО и Н<sub>2</sub> в одну стадию синтетическую нефть с температурой конца кипения до 360°С.
2. Впервые показано, что использование цеолитов, катионированных щелочными и щелочноземельными металлами, позволяет получать СЖУ, содержащие более 40 %

фракции  $C_{11}$ – $C_{18}$ , пригодной для получения высококачественного дизельного топлива.

3. Показано, что степень катионирования цеолита влияет на основные характеристики процесса и состав синтетической нефти.
4. Подтверждено, что вторичные превращения углеводородов в присутствии композитных кобальтовых катализаторов на основе цеолитов, катионированных щелочными и щелочноземельными металлами, протекают преимущественно по мономолекулярному механизму.
5. Впервые показано, что поведение цеолита в конкурентной адсорбции из смеси воды и углеводородов оказывает влияние на характеристики композитного кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша, на показатели процесса и состав синтетической нефти.
6. Показана и обоснована возможность избежать негативного действия воды — продукта синтеза Фишера–Тропша — на теплопроводящий компонент композитного кобальтового катализатора (металлический алюминий).
7. Впервые показано, что введение цеолита в композитный кобальтовый катализатор позволяет изменить природу межфазной поверхности катализатор–продукты, что может быть использовано как способ контроля воздействия воды синтеза Фишера–Тропша на активную каталитическую поверхность.

## Приложение

### ***Расчет цетанового индекса по ASTM D975***

Цетановый индекс — информационное значение цетанового числа, рассчитанное теоретически. В области цетановых чисел от 30 до 60 для дистиллятных дизельных топлив расчетный цетановый индекс совпадает (с 75%-ной доверительной вероятностью) с цетановым числом, определенным экспериментально на испытательной аппаратуре.

Для расчета цетанового индекса фракции C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> использовали следующее уравнение:

$$I = 413.26 - 7.673 + 0.186T_{b,mix} + 1.503 \rho_R \lg (T_{b,mix}) - 191.816 \lg (T_{b,mix}) \quad (1),$$

где  $I$  — цетановый индекс фракции,  $\rho_R$  — относительная плотность нефти по отношению к плотности воды при той же температуре,  $T_{b,mix}$  — средняя температура кипения, F.

Для того, чтобы рассчитать относительную плотность и среднюю температуру кипения, использовали следующие вычисления:

Температуру кипения ( $T_b$ ) для углеводорода с числом атомов углерода  $n$  определяли по формуле:

$$T_b = (1061.98 - \exp(6.972 - 0.118 \cdot n^{0.66})), K \quad (2)$$

Плотность жидкого углеводорода ( $\rho$ ) при 25°C и 1 атм определяли по формуле:

$$\rho = 1.8 \cdot (T_b)^{0.33} / (11.7372 + 1.36 \cdot 10^{-3} \cdot T_b - 976.3 / T_b + 1.257 \cdot 10^5 / (T_b)^2), g/cm^3 \quad (3)$$

Массовые, объемные и мольные доли углеводорода с числом атомов  $n$  были получены из хроматографических данных анализа состава углеводородов C<sub>5+</sub> ( $x_m$ ,  $x_n$  и  $x_v$  соответственно).

Среднемольную температуру кипения фракции рассчитывали согласно уравнению:

$$T_b^m = \sum(x_{n,i} \cdot T_{b,i}), K \quad (4)$$

Среднюю по объему температуру кипения фракции определяли по формуле:

$$T_b^v = (\sum(x_{v,i} \cdot (T_{b,i})^{1/3})^3, K \quad (5)$$

При помощи полученных промужеточных данных, рассчитывали среднюю температуру кипения ( $T_{b,mix}$ ) и переводили ее значения в градусы Фаренгейта:

$$T_{b,mix} = (T_b^m + T_b^v) / 2, K \quad (6),$$

а также рассчитывали относительную плотность ( $\rho_R$ ):

$$\rho_R = \sum(x_{m,i} \cdot \rho_i) / \rho_{H_2O} \quad (7)$$

Полученные значения подставляли в уравнение (1) и рассчитывали цетановый индекс.

## Список литературы

1. Steynberg, A.P. Fischer–Tropsch Technology / A.P. Steynberg, M.E. Dry Elsevier Science & Technology. **2004**. — 722 p.
2. Ermolaev, I.S. Efficiency of Gas-to-Liquids Technology with Different Synthesis Gas Production Methods / I.S. Ermolaev, V.S. Ermolaev, V.Z. Modkovich // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. — **2014**. — Vol. 53. — P. 2758–2763.
3. Лapidус А.Л. Каталитический синтез изоалканов и ароматических углеводородов из CO и H<sub>2</sub> / А.Л. Лapidус, А.Ю. Крылова // *Успехи химии*. — **1998**. — Т. 67. — С. 1032–1043.
4. Хенрици–Оливэ Г. Химия каталитического гидрирования CO / Г. Хенрици–Оливэ, С. Оливэ — М.: Мир. **1987**. — 248 с.
5. Фальбе Ю.М. Химические вещества из угля/ Ю.М. Фальбе, пер. с нем. под ред. И.В. Калечица — М.: Химия. **1980**. — 616 с.
6. Сторч Г. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода / Г. Сторч, Н. Голамбик, Р. Андерсон, пер. англ. под ред. А.Н. Башкирова — М.: Издательство иностранной литературы. **1954**. — 516 с.
7. Bianchi E. Heat transfer properties of metal foam supports for structured catalysts: Wall heat transfer coefficient / E. Bianchi, T. Heidig, C.G. Visconti, G. Groppi, H. Freund, E. Tronconi // *Catalysis Today*. — **2013**. — Vol. 216. — P. 121–134.
8. Merino D. Effect of the thermal conductivity and catalytic layer thickness on the Fischer-Tropsch synthesis selectivity using structured catalysts / D. Merino, O. Sanz, M. Montes // *Chemical Engineering Journal*. — **2017**. — Vol. 327. — P. 1033–1042.
9. Emmett P.H. CATALYSIS. VOLUME IV: Hydrocarbon Synthesis, Hydrogenation and Cyclization / P.H. Emmett – N.Y.: Reynold Publ. Corp. **1956**. — 570 p.
10. Maitlis P.M. Greener Fischer–Tropsch Processes / Ed. P.M. Maitlis, Ed. A. Klerk — Weinheim: Wiley–VCH. **2013**. — 390 p.-
11. Granda Valdes M. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry / M. Granda Valdes, A.I. Perez-Cordoves, M.E. Diaz-Garcia // *Trends in Analytical Chemistry*. — **2006**. — Vol. 25. — P. 24–30.
12. Lee V.H. Multiple reaction states in CO hydrogenation on alumina-supported cobalt catalysts / V.H. Lee, C.H. Bartholomew // *Journal of Catalysis*. — **1989**. — Vol. 120. — № 1. — P. 256–271.
13. Lapidus A. Hydrocarbon synthesis from carbon monoxide and hydrogen on impregnated cobalt catalysts II: Activity of 10% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 10% Co/SiO<sub>2</sub> catalysts in Fischer–Tropsch synthesis / A.

Lapidus, A. Krylova, J. Rathovsky, A. Zukal, M. Janchalkova // *Applied Catalysis A: General*. — **1992**. — Vol. 80. — № 1. — P. 1–11.

**14.** Лapidус А.Л. Влияние предварительной термообработки на физико-химические свойства катализатора 10 % Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и его поведение в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub> / А.Л. Лapidус // *Известия АН СССР. Серия химия*. — **1991**. — Т. 11. — С. 2681.

**15.** Van der Laan G.P. Kinetics and selectivity of the Fischer–Tropsch Synthesis: a literature review / G.P. Van Der Laan, C.M. Beenackers // *Catalysis Review: Science and Engineering*. — **1999**. — Vol. 41. — P. 255–318.

**16.** Lin T.A. Iron alloy Fischer–Tropsch catalysts / T.A. Lin, L.H. Schwartz, J.B. Butt // *Journal of Catalysis*. — **1986**. — Vol. 97 — № 1. — P. 177–187.

**17.** Dry M.E. The Fischer–Tropsch Synthesis / M.E. Dry, J.R. Anderson, M. Boudart // *Catalysis Science and Technology*. — **1981**. — Vol. 1. — P. 160–255.

**18.** Anderson R.B. The Fischer–Tropsch Synthesis / R.B. Anderson — Orlando: Academic Press. — **1984**. — 301 p.

**19.** Bell A.T. Catalytic Synthesis of Hydrocarbons over Group VIII Metals. A Discussion of the Reaction Mechanism / A.T. Bell // *Catalysis Reviews — Science and Engineering*. — **1981**. — Vol. 23. — № 1&2. — P. 203–232.

**20.** Hindermann J.P. Mechanistic Aspects of the Formation of Hydrocarbons and Alcohols from CO Hydrogenation / J.P. Hindermann, G.J. Hutchings, A. Kiennemann // *Catalysis Reviews — Science and Engineering*. — **1993**. — Vol. 35. — № 1. — P. 1–127.

**21.** Dry M.E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process / M.E. Dry // *Applied Catalysis A: General*. — **1996**. — Vol. 138. — № 2. — P. 319–344.

**22.** Adesina A.A. Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs / A.A. Adesina // *Applied Catalysis A: General*. — **1996**. — Vol. 138 — № 2. — P. 345–367.

**23.** Corral Valero M. Cobalt Catalyzed Fischer–Tropsch Synthesis: Perspectives Opened by First Principles Calculations / M. Corral Valero, P. Raybaud // *Catalysis Letters*. — **2013**. — Vol. 143. — P. 1–17.

**24.** Van Santen R.A. Mechanistic Issues in Fischer-Tropsch Catalysis; Chapter 3 / R.A. Van Santen, I.M. Ciobîcă, E. Van Steen, M.M. Ghouri // *Advances in Catalysis*. — **2011**. — Vol. 54. — P. 127–187.

**25.** Кайм В. Катализ в C1-химии / Пер. с англ. В. Кайм, под ред. И.И. Моисеева — Л.: Химия. **1987**. — 296 с.



- 26.** Kummer J.T. Some Mechanism Studies on the Fischer-Tropsch Synthesis Using C<sub>14</sub> / J.T. Kummer, T.W. DeWitt, P.H. Emmett // *Journal of American Chemical Society*. — **1948**. — Vol. 70. — № 11. — P. 3632–3643.
- 27.** Pichler H. Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H<sub>2</sub> / H. Pichler, H. Schulz // *Chemie Ingenieur Technik*. — **1970**. — Vol. 42. — P. 1162–1174.
- 28.** Zhuo M. Density Functional Theory Study of the CO Insertion Mechanism for Fischer–Tropsch Synthesis over Co Catalysts / M. Zhuo, K.F. Tan, A. Borgna, M. Saeys // *Journal of Physical Chemistry C*. — **2009**. — Vol. 113. — P. 8357–8365.
- 29.** Storsæter S. Microkinetic modelling of the formation of C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> products in the Fischer–Tropsch synthesis over cobalt catalysts / S. Storsæter, D. Chen, A. Holmen // *Surface Science*. — **2006**. — Vol. 600. — № 10. — P. 2051–2063.
- 30.** Shustorovich E. The UBI-QEP method: A practical theoretical approach to understanding chemistry on transition metal surfaces / Shustorovich E., Sellers H. // *Surface Science Reports*. — **1998**. — Vol. 31. — P. 1-119.
- 31.** Schweicher J. Hydrocarbon Chain Lengthening in Catalytic CO Hydrogenation: Evidence for a CO-Insertion Mechanism / J. Schweicher, A. Bundhoo, N. Kruse // *Journal of American Chemical Society*. — **2012**. — Vol. 134. — P. 16135–16138.
- 32.** Anfray J. Development of a complete kinetic model for the Fischer–Tropsch synthesis over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts / Anfray J., Bremaud M., Fongarland P., Khodakov A., Jallais S., Schweich D. // *Chemical Engineering Science*. — **2007**. — Vol. 62.- P. 5353–5356.
- 33.** Visconti C.G. Detailed Kinetics of the Fischer–Tropsch Synthesis on Cobalt Catalysts Based on H-Assisted CO Activation / C.G. Visconti, E. Tronconi, L. Lietti, R. Zennaro, P. Forzatti // *Topics in Catalysis*. — **2011**. — Vol. 54. — P. 786–800.
- 34.** Kwack S.H. Reaction modeling on the phosphorous-treated Ru/Co/Zr/SiO<sub>2</sub> Fischer–Tropsch catalyst with the estimation of kinetic parameters and hydrocarbon distribution / S.H. Kwack, J.W. Bae, M.-J. Park, S.-M. Kim, K.-S. Ha, K.-W. Jun // *Fuel*. — **2011**. — Vol. 90. — P. 1383–1394.
- 35.** Fontenelle Jr. A.B. Comprehensive Polymerization Model for Fischer–Tropsch Synthesis / Jr.A.B. Fontenelle, F.A.N. Fernandes // *Chemical Engineering Technology*. — **2011**. — Vol. 34. — № 6. — P. 963–971.
- 36.** Kuipers E.W. Chain Length Dependence of  $\alpha$ -Olefin Readsorption in Fischer-Tropsch Synthesis / E.W. Kuipers, I.H. Vinkenburg, H. Oosterbeek // *Journal of Catalysis*. — **1995**. — Vol. 152. — P. 137–146.

- 37.** Лapidус А.Л. Влияние добавок этилена к синтез-газу на процесс получения углеводородов в присутствии кобальтовых катализаторов / А.Л. Лapidус, А.Ю. Крылова, Л.В. Синева, Я.В. Дурандина // *Химия твердого топлива*. — 1996. — Т. 1. — С. 67–73.
- 38.** Лapidус А.Л. Синтезы углеводородов на основе этиленсодержащих газов / А.Л. Лapidус, А.Ю. Крылова, Л.В. Синева, Я.В. Дурандина // *Химия твердого топлива*. — 1998. — Т. 3. — С. 39–52.
- 39.** Лapidус А.Л. Влияние природы носителя Со-катализатора на синтез углеводородов из СО, Н<sub>2</sub> и С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> / А.Л. Лapidус, А.Ю. Крылова, Я.В. Михайлова, А.Б. Ерофеев, Л.В. Синева // *Химия твердого топлива*. — 2011. — Т. 2 стр. 3–12.
- 40.** Hall W.K. Mechanism studies of the Fischer–Tropsch synthesis: the incorporation of radioactive ethylene, propionaldehyde and propanol / W.K. Hall, R.J. Kokes, P.H. Emmett // *Journal of the American Chemical Society*. — 1960. — Vol. 82. — № 5. — P. 1027–1037.
- 41.** Schulz H. Erdoel und Kohle Erdgas / H. Schulz, B.R. Rao, M. Elstner, E. Kohle // *Petrochemie*. — 1970. — Vol. 23. — P. 651.
- 42.** Iglesia E. The Importance of Olefin Readsorption and H<sub>2</sub>/CO Reactant Ratio for Hydrocarbon Chain Growth on Ruthenium Catalysts / E. Iglesia, S.C. Reyer, R.J. Madon // *Journal of Catalysis*. — 1993. — Vol. 139. — P. 576–590.
- 43.** Iglesia E. Transport-enhanced  $\alpha$ -olefin readsorption pathways in Ru-catalyzed hydrocarbon synthesis / E. Iglesia, S.C. Reyer, R.J. Madon // *Journal of Catalysis*. — 1991. — Vol. 129. — № 1. — P. 238–256.
- 44.** Tau L.M. Fischer-Tropsch synthesis: carbon-14 tracer study of alkene incorporation / L.M. Tau, H.A. Dabbagh, B.H. Davis // *Energy Fuels*. — 1990. — Vol. 4. — P. 94–99.
- 45.** Sage V. Use of probe molecules for Fischer–Tropsch mechanistic investigations: A short review / V. Sage, N. Burke // *Catalysis Today*. — 2011. — Vol. 178. — № 1. — P. 137–141.
- 46.** Лapidус А.Л. О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> на кобальтовых катализаторах / А.Л. Лapidус, А.Ю. Крылова // *Российский химический журнал*. — 2000. — Т. XLIV. — № 1. — С. 43–55.
- 47.** Henrici-Olive G. The Fischer-Tropsch synthesis: molecular weight distribution of primary products and reaction mechanism / G. Henrici-Olive, S. Olive // *Angewandte Chemie*. — 1976. — Vol. 15. — P. 136–141.
- 48.** Schulz G. V. The molecular weight distribution of oligomers / G. V. Schulz // *POLYMER*. — 1982— Vol. 23. — P. 497–498.

- 49.** Flory P.J. Molecular size distribution in linear condensation polymers / P.J. Flory // *Journal of American Chemical Society*. — **1936**. — Vol. 58. — P. 1877–1885.
- 50.** Anderson R.B. Fischer-Tropsch reaction mechanism involving stepwise growth of carbon chain / R.B. Anderson, R.A. Fridel, H.H. Storch // *Journal of Chemical Physics*. — **1951**. — Vol. 19. — P. 313–319.
- 51.** Allenger V.M. Simultaneous polymerization and oligomerization of acetylene on alumina and fluoridated alumina catalysts / V.M. Allenger, D.D. McLean, V. Ternan // *Journal of Catalysis*. — **1991**. — Vol. 131. — № 2. — P. 305–318.
- 52.** Dry M.E. Fischer–Tropsch Synthesis-Industrial / M.E. Dry, ed. by I.S. Horvath // *Encyclopedia of Catalysis*. — **2003**. — Vol. 3. — P. 347–403.
- 53.** Patzlaff J. Studies on product distributions of iron and cobalt catalyzed Fischer–Tropsch synthesis / J. Patzlaff, Y. Liu, C. Graffmann, J. Gaube // *Applied Catalysis A: General*. — **1999**. — Vol. 186. — P. 109–119.
- 54.** Patzlaff J. Interpretation and kinetic modeling of product distributions of cobalt catalyzed Fischer–Tropsch synthesis / J. Patzlaff, Y. Liu, C. Graffmann, J. Gaube // *Catalysis Today*. — **2002**. — Vol. 71. — P. 381–394.
- 55.** Tavakoli A. Application of Anderson–Schulz–Flory (ASF) equation in the product distribution of slurry phase FT synthesis with nanosized iron catalysts / A. Tavakoli, M. Sohrabi, A. Kargari // *Chemical Engineering Journal*. — **2008**. — Vol. 136. — P. 358–363.
- 56.** Puskas I. Comments about the causes of deviations from the Anderson–Schulz–Flory distribution of the Fischer–Tropsch reaction products / I. Puskas, R.S. Hurlbut // *Catalysis Today*. — **2003**. — Vol. 84. — P. 99–109.
- 57.** Zhan X. Assessment of internal diffusion limitation on Fischer–Tropsch product distribution / X. Zhan, B.H. Davis // *Applied Catalysis A: General*. — **2002**. — Vol. 236. — P. 149–161.
- 58.** Glebov L.S. The molecular weight distribution of the products of the Fischer-Tropsch synthesis / L.S. Glebov, G.A. Kliger // *Russian Chemical Reviews*. — **1994**. — Vol. 63 — № 2. — P. 185–195.
- 59.** R. Oukaci. Proceedings of the 9th Annual World XTL Summit. May 11, 2008. London, UK.
- 60.** Klerk A. Fischer–Tropsch refining: technology selection to match molecules / A. Klerk // *Green Chemistry*. — **2008**. — Vol. 10. — P. 1249–1279.
- 61.** Davis B.H. Overview of reactors for liquid phase Fischer–Tropsch synthesis / B.H. Davis // *Catalysis Today*. — **2002**. — Vol. 71. — P. 249–300.
- 62.** Dry M.E. Fischer-Tropsch synthesis over iron catalysts / M.E. Dry // *Catalysis Letters*. — **1990**. — Vol. 7. — № 1–4. — P. 241–252.

- 63.** Dry M.E. Fischer–Tropsch reactions and the environment / M.E. Dry // *Applied Catalysis A: General*. — **1999**. — Vol. 189. — № 2. — P. 185–190.
- 64.** Елисеев О.Л. Технологии "газ в жидкость" / О.Л. Елисеев // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. — **2008**. Т. LI. — С. 53–62.
- 65.** Gregor J.H. Fischer-Tropsch products as liquid fuels or chemicals / J.H. Gregor // *Catalysis Letters*. — **1990**. — Vol. 7. — № 1-4. — P. 317–322.
- 66.** Asalieva, E. Yu. Fischer–Tropsch synthesis on cobalt-based catalysts with different thermally conductive additives / E.Yu. Asalieva, K.O. Gryaznov, E.V. Kulchakovskaya, I.S. Ermolaev, L.V. Sineva, V.Z. Mordkovich // *Applied Catalysis A: General*. — **2015**. — Vol. 505. — P. 260–266.
- 67.** Пат. RU 2326101. Синтетическая нефть, способ ее получения, катализатор для этого способа и способ получения катализатора / Я.В. Михайлова, Л.В. Синева, В.З. Мордкович, М.Н. Михайлов — Заявл. 27.12.2006; опубл. 10.06.2008.
- 68.** Мещерин, И.В. Нефтегазохимия — ключ к освоению Арктики / Ф.Г. Жагфаров, А.Л. Лapidус, А.Б. Карпов, В.Ю. Василенко // *Нефтегазохимия*. — **2015**. — С.16–20.
- 69.** Капустин В.М. Технология переработки нефти. Часть первая. / В.М. Капустин, под. ред. О.А. Черткова — Москва: КолосС. **2012**. — 456 с.
- 70.** Брагинский О.Б. Нефтегазовый комплекс мира / О.Б. Брагинский — Москва: Нефть и газ. **2006**. — 590 с.
- 71.** Каган Д.Н. Разработка малостадийной технологии производства СЖТ на установках низкого давления / Д.Н. Каган, Э.Э. Шпильрайн, А.Л. Лapidус // *Газохимия*. — **2008**. — С. 50–58.
- 72.** Патент RU 2416626. Топливные композиции / Р.Х. Кларк, Дж.Н. Довнпорт, Ю.Я.Й. Лаурис — Заявл. 10.08.2006; опубл. 20.04.2011.
- 73.** Савостьянов А.П. Разработка основных технологических решений для опытно-промышленной установки получения синтетических углеводородов из природного газа / А.П. Савостьянов, Г.Б. Нарочный, Р.Е. Яковленко, А.В. Астахов, Н.Д. Земляков, А.А. Меркин, А.А. Комаров // *Катализ в промышленности*. — **2014**. — Т. 3. — С. 43–48.
- 74.** Брагинский О.Б. Цены на нефть: история, прогноз, влияние на экономику / О.Б. Брагинский // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. — **2008**. — Т. LI. — № 6. — С. 25-36.
- 75.** Fahim M.A. Fundamentals of Petroleum Refining / M.A. Fahim, T. Al-Sahha, A. Elkilani — New York: Elsevier. **2010**. — 516 p.

- 76.** Gill S.S. Combustion characteristics and emissions of Fischer–Tropsch diesel fuels in IC engines / S.S. Gill, A. Tsolakis, K.D. Dearn, J. Rodríguez-Fernández // *Progress in Energy and Combustion Science*. — **2011**. — Vol. 37. — № 4. — P. 503–523.
- 77.** Abu-Jrai A. Effect of Gas-to-Liquid Diesel Fuels on Combustion Characteristics, Engine Emissions, and Exhaust Gas Fuel Reforming. Comparative Study / A. Abu-Jrai, A. Tsolakis, K. Theinnoi, R. Cracknell, A. Megaritis, M. L. Wyszynski, S.E. Golunski // *Energy & Fuels*. — **2006**. — Vol. 20. — P. 2377–2384.
- 78.** Yongcheng H. Study on the performance and emissions of a compression ignition engine fuelled with Fischer–Tropsch diesel fuel / H. Yongcheng, Z. Longbao, W. Shangxue, L. Shenghua // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering* — **2006**. — Vol. 220. — P. 872–835.
- 79.** Wu T. Physical and Chemical Properties of GTL-Diesel Fuel Blends and Their Effects on Performance and Emissions of a Multicylinder DI Compression Ignition Engine / T. Wu, Z. Huang, W-G. Zhang, J-H. Fang, Q. Yin // *Energy & Fuels*. — **2007**. — Vol. 21. — P. 1908–1914.
- 80.** Sajjad H. Engine combustion, performance and emission characteristics of gas to liquid (GTL) fuels and its blends with diesel and bio-diesel / H. Sajjad, H.H. Masjuki, M. Varman, M.A. Kalam, M.I. Arbab, S. Imtenan, S.M. Ashrafur Rahman // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. — **2014**. — Vol. 30. — P. 961–986.
- 81.** Steynberg A.P. High temperature Fischer–Tropsch synthesis in commercial practice / A.P. Steynberg, R.L. Espinoza, B. Jager, A.C. Vosloo // *Applied Catalysis A: General*. — **1999**. — Vol. 186. — P. 41–54.
- 82.** Huang Y. Feasibility analysis of high–low temperature Fischer–Tropsch synthesis integration in olefin production / Y. Huang, Q. Chu, Q. Yi, W-Y. Li, K. Xie, Q-W. Sun, J. Feng // *Chemical Engineering Research and Design*. — **2017**. In Press.
- 83.** Хасин А.А. Обзор известных технологий получения синтетических жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша / А.А. Хасин // *Газохимия*. — **2008**. — С. 38–48.
- 84.** Leckel D. Hydroprocessing Euro 4-Type Diesel from High-Temperature Fischer-Tropsch Vacuum Gas Oils / D. Leckel // *Energy & Fuels*. — **2009**. — Vol. 23. — P. 38–45.
- 85.** Zhou P.-L. Design of a stable, selective catalyst for CO hydrogenation: Osmium in basic Y Zeolite / P.-L. Zhou, S.D. Maloney, B.C. Gates // *Journal of Catalysis*. — **1991**. — Vol. 129. — P. 315–329.

- 86.** Kawi S. Iridium Clusters in NaX Zeolite Cages: Synthesis, Characterization, and Selective Catalysis of CO Hydrogenation / S. Kawi, J.R. Chang, B.C. Gates // *Journal of Catalysis*. — **1993**. — Vol. 142. — P. 585–601.
- 87.** Aydin C. A “Smart” Catalyst: Sinter-Resistant Supported Iridium Clusters Visualized with Electron Microscopy / C. Aydin, J. Lu, N.D. Browning, B.C. Gates // *Angewandte Chemie*. — **2012**. — Vol. 51. — P. 5929–5934.
- 88.** Davis B.H. Fischer–Tropsch Synthesis: Comparison of Performances of Iron and Cobalt Catalysts / B.H. Davis // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — **2007**. — Vol. 46. — № 26. — P. 8938–8945.
- 89.** Сливинский Е.В. Синтез Фишера-Тропша: Современное состояние и принципы создания катализаторов (обзор) / Е.В. Сливинский // *Нефтехимия*. — **1998**. — Т. 38. — № 4. — С. 243–268.
- 90.** Лapidус А.Л. Синтез углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> в присутствии Со-катализаторов, содержащих оксид алюминия / А.Л. Лapidус, А.Ю. Крылова, П.М. Капур // *Известия: Серия химическая*. — **1992**. — Т. 618. — № 13.8. — С. 60.
- 91.** Лепский В.Н. Синтез углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> на Со-катализаторах на основе алюминийсодержащих носителей / В.Н. Лепских — Диссертация на соискание степени кандидата хим. наук. **2003**. — 152 с.
- 92.** Танабе К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе — М: Мир. **1973**. — 183 с.
- 93.** US Patent № 4801573 Catalyst for production of hydrocarbons / S. Eri, S.G. Goodwin, G. Marcelin, T. Riis — **1989**.
- 94.** Rytter E. On the selectivity to higher hydrocarbons in Co-based Fischer–Tropsch synthesis / E. Rytter, N.E. Tsakoumis, A. Holmen // *Catalysis Today*. — **2016**. — Vol. 261. — P. 3–16.
- 95.** Borg Ø. Effect of biomass-derived synthesis gas impurity elements on cobalt Fischer–Tropsch catalyst performance including in situ sulphur and nitrogen addition / Ø. Borg, N. Hammer, B.C. Enger, R. Myrstad, O.A. Lindvag, S. Eri, T.H. Skagseth, E. Rytter // *Journal of Catalysis*. — **2011**. — Vol. 279. — № 1. — P. 163–173.
- 96.** Balonek C.M. Effect of Alkali Metal Impurities on Co–Re Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis from Biomass-Derived Syngas / C.M. Balonek, A.H. Lillebo, S. Rane, E. Rytter, L.D. Schmidt, A. Holmen // *Catalysis Letters*. — **2010**. — Vol. 138. — № 1–2. — P. 8–13.
- 97.** Nakanishi M. Effects of preparation method on the properties of cobalt supported  $\beta$ -zeolite catalysts for Fischer-Tropsch synthesis / M. Nakanishi, Md.A. Uddin, Y. Kato, Y. Nishina, A.M. Hapipi // *Catalysis Today*. — **2017**. — Vol. 291 — № 1. — P. 124–132.

- 98.** EU Patent № 0589692 Method of activation of hydrocarbon synthesis catalyst / W.N. Mitchell — Appl. 23.09.1993. — Pub. 30.03.1994.
- 99.** US Patent № 6475943 Catalyst Activation Process / A. Hoek, J.H. Moors — Pub. 05.11.2002.
- 100.** US Patent № 7511080 Process for the activation of a catalyst comprising a cobalt compound and a support / M.L.H. Green, T. Xiao – Pub. 31.03.2009.
- 101.** US Patent № 7001928 Slurry activation of Fischer-Tropsch catalyst with carbon monoxide co-feed / A.P. Raje – Pub. 21.02.2006.
- 102.** РФ Патент № 2367521 Катализаторы с высоким содержанием кобальта и высокой площадью поверхности кобальта, их получение и применение / К.М. Лок, Дж. Вест — 2009.
- 103.** Shi L. Citric acid assisted one-step synthesis of highly dispersed metallic Co/SiO<sub>2</sub> without further reduction: As-prepared Co/SiO<sub>2</sub> catalysts for Fischer–Tropsch synthesis / L. Shi, Ch. Zeng, Q. Lin, P. Lu, W. Niu, N. Tsubaki // *Catalysis Today*. – 2014. – Vol. 228. – P. 206–211.
- 104.** Oukaci R. Comparison of patented Co F–T catalysts using fixed-bed and slurry bubble column reactors / R. Oukaci, A.H. Singleton, J.G. Goodwin // *Applied Catalysis A: General*. — 1999. — Vol. 186. — P. 129–144.
- 105.** Reuel R.C. Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt / R.C. Reuel, C.H. Bartholomew // *Journal of Catalysis*. — 1984. — Vol. 85. — P. 78–88.
- 106.** Lisitsyn A.S. Properties of catalysts prepared by pyrolysis of Co<sub>2</sub>(CO) on silica containing surface Ti ions / A.S. Lisitsyn, A.V. Golovin, V.L. Kuznetsov, Y.I. Yermakov // *Journal of catalysis*. — 1985. — Vol. 95. — № 1. — P. 527-538.
- 107.** Iglesia E. Fischer-Tropsch Synthesis on Cobalt and Ruthenium. Metal Dispersion and Support Effects on Reaction Rate and Selectivity / E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato // *Journal of Catalysis*. — 1992. — Vol. 137. — P. 212–224.
- 108.** Iglesia E. Dispersion, support, and bimetallic effects in Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts / E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, G.H. Via // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — 1994. — Vol. 81. — P. 433–442.
- 109.** Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts / E. Iglesia // *Applied Catalysis A: General*. — 1997. — Vol. 161. — № 1–2. — P. 59–78.
- 110.** Bezemer G. L. Cobalt supported on carbon nanofibers- a promising novel Fischer-Tropsch catalyst / G.L. Bezemer, A. van Laak, A.J. van Dillen, K.P. de Jong // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — 2004. — Vol. 147. — P. 259–264.

- 111.** Martinez A. Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters / A. Martinez, C. Lopez, F. Marquez, I. Diaz // *Journal of Catalysis*. — **2003**. — Vol. 220. — P. 486–499.
- 112.** Barbier A. Characterization and Catalytic Behavior of Co/SiO<sub>2</sub> Catalysts: Influence of Dispersion in the Fischer–Tropsch Reaction / A. Barbier, A. Tuel, I. Arcon, A. Kodre, G.A. Martin // *Journal of Catalysis*. — **2001**. — Vol. 200. — P. 106–116.
- 113.** Fu L. Structure sensitivity and its effects on product distribution in CO hydrogenation on cobalt/alumina / L. Fu, C.H. Bartholomew // *Journal of Catalysis*. — **1985**. — Vol. 92. — P. 376–387.
- 114.** Lee J.H. Independent effect of particle size and reduction extent on CO hydrogenation over alumina-supported cobalt catalyst / J.H. Lee, D.K. Lee, S.K. Ihm // *Journal of Catalysis*. — **1988**. — Vol. 113. — P. 544–548.
- 115.** Ho S.W. Effect of particle size on carbon monoxide hydrogenation activity of silica supported cobalt catalysts / S.W. Ho, M. Houalla, D.M. Hercules // *Journal of Physical Chemistry*. **1990**. — Vol. 94. — P. 6396–6399.
- 116.** Saib A.M. Silica supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts: effect of pore diameter of support / A.M. Saib, M. Claeys, E. van Steen // *Catalysis Today*. — **2002**. — Vol. 71. — P. 395–402.
- 117.** Soled S.L. Control of Metal Dispersion and Structure by Changes in the Solid-State Chemistry of Supported Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts / S.L. Soled, E. Iglesia, R.A. Fiato, J.E. Baumgartner, H. Vroman, S. Miseo // *Topics in Catalysis*. — **2003**. — Vol. 26. — P. 101–109.
- 118.** Jacobs G. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts / G. Jacobs, T.K. Das, Y.Q. Zhang, J.L. Li, G. Racoillet, B.H. Davis // *Applied Catalysis A: General*. — **2002**. — Vol. 233. — P. 263–281.
- 119.** Fernandez-Morales I. Hydrogenolysis of n-butane and hydrogenation of carbon monoxide on Ni and Co catalysts supported on saran carbons / I. Fernandez-Morales, A. Guerrero-Ruiz, F.J. Lopez-Garzon, I. Rodriguez-Ramos, C. Moreno-Castilla // *Applied Catalysis*. — **1985**. — Vol. 14. — P. 159–172.
- 120.** Lok C.M. Novel highly dispersed cobalt catalysts for improved Fischer-Tropsch productivity / C.M. Lok // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — **2004**. — Vol. 147. — P. 283–288.
- 121.** Johnson B.G. The role of surface structure and dispersion in CO hydrogenation on cobalt / B.G. Johnson, C.H. Bartholomew, D.W. Goodman // *Journal of Catalysis*. — **1991**. — Vol. 128. — P. 231–247.



- 122.** Moreno-Castilla C. Cobalt catalysts supported on activated carbons: preparation and behaviour in the hydrogenation of carbon oxides / C. Moreno-Castilla, F.J. Carrasco-Marin // *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions.* — **1995.** — Vol. 91. — P. 3519–3524.
- 123.** Khodakov A.Y. Pore Size Effects in Fischer Tropsch Synthesis over Cobalt-Supported Mesoporous Silicas / A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, V.L. Zholobenko // *Journal of Catalysis.* — **2002.** — Vol. 206. — P. 230–241.
- 124.** Geerlings J.J. Structure sensitivity of the Fischer-Tropsch reaction on cobalt single crystals / J.J. Geerlings, M.C. Zonneville, C.P.M. De Groot // *Surface science.* — **1991.** — Vol. 241. — № 3. — P. 315–324.
- 125.** Schanke D. Reoxidation and Deactivation of Supported Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts / D. Schanke, A.M. Hilmen, E. Bergene, K. Kinnari, E. Rytter, E. Adnanes, A. Holmen // *Energy Fuels.* — **1996.** — Vol. 10. — P. 867–872.
- 126.** Li J.L. Fischer–Tropsch synthesis: effect of water on the catalytic properties of a Co/SiO<sub>2</sub> catalyst / J.L. Li, G. Jacobs, T. Das, Y.Q. Zhang, B. Davis // *Applied Catalysis A: General.* — **2002.** — Vol. 236. — P. 67–76.
- 127.** Van Berge P.J. Oxidation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts as a deactivation mechanism / P.J. van Berge, J. van der Loosdrecht, S. Barradas, A.M. van der Kraan // *Catalysis Today.* — **2000.** — Vol. 58. — P. 321–334.
- 128.** Jacobs G.P. Fischer–Tropsch synthesis: deactivation of noble metal-promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts / G.P. Jacobs // *Applied Catalysis A: General.* — **2002.** — Vol. 233. — P. 215–226.
- 129.** De Jong K.P. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications / K.P. de Jong, J.W. Geus // *Catalysis Reviews-Science and Engineering.* — **2000.** — Vol. 42. — № 4. — P. 481–510.
- 130.** Serp P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis / P. Serp, M. Corrias, P. Kalck // *Applied Catalysis A: General.* — **2003.** — Vol. 253. — № 2. — P. 337–358.
- 131.** Bezemer G.L. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts / G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A.J. Dillen, K.P. Jong // *Journal of American Chemical Society.* — **2006.** — Vol. 128. — P. 3956–3964.
- 132.** Espinosa G. Catalytic behavior of Co/(Nano-Zeolite) bifunctional catalysts for Fischer–Tropsch reactions / G. Espinosa, J.M. Domínguez, P. Morales-Pacheco, A. Tobon, M. Aguilar, J. Benítez // *Catalysis Today.* — **2011.** — Vol. 166. — P. 47–52.

- 133.** De la Osa A.R. Influence of the catalytic support on the industrial Fischer–Tropsch synthetic diesel production / A.R. de la Osa, A. DeLucas, A. Romero, J.L. Valverde, P. Sánchez // *Catalysis Today*. — **2011**. — Vol. 176. — № 1. — P. 298–302.
- 134.** Chen L. The effect of surface acidic and basic properties of highly loaded Co catalysts on the Fischer–Tropsch synthesis / L. Chen, X. Tian, Y. Fu, J. Shen // *Catalysis Communications*. — **2012**. — Vol. 28. — P. 155–158.
- 135.** Pan Zh. Fischer–Tropsch synthesis on Co/ZnO catalyst—Effect of pretreatment procedure / Zh. Pan, D.B. Bukur // *Applied Catalysis A: General*. — **2011**. — Vol. 404. — № 1–2. — P. 74–80.
- 136.** Pan Zh. Fischer–Tropsch synthesis on Co/ZnO – Two step activation procedure for improved performance / Zh. Pan, M. Parvari, D.B. Bukur // *Applied Catalysis A: General*. — **2014**. — Vol. 480. — P. 79–85.
- 137.** Синева Л.В. Разработка высокопроизводительного промышленного катализатора синтеза Фишера–Тропша / Л.В. Синева, В.З. Мордкович, В.С. Ермолаев, И.С. Ермолаев, Э.Б. Митберг, И.Г. Соломоник // *Катализ в промышленности*. — **2012**. — Т. 6. — С. 13–22.
- 138.** Sartipi S. Towards Liquid Fuels from Biosyngas: Effect of Zeolite Structure in Hierarchical-Zeolite-Supported Cobalt Catalysts / S. Sartipi, M. Alberts, M.J. Meijerink, T.C. Keller, J. Perez-Ramirez, J. Gascon, F. Kapteijn // *ChemSusChem*. — **2013**. — Vol. 6 — № 9. — P. 1646–1650.
- 139.** Sartipi S. Breaking the Fischer–Tropsch synthesis selectivity: direct conversion of syngas to gasoline over hierarchical Co/H-ZSM-5 catalysts / S. Sartipi, K. Parashar, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn // *Catalysis Science & Technology*. — **2013**. — Vol. 3. — P. 572–575.
- 140.** Kibby C. Chevron's gas conversion catalysis-hybrid catalysts for wax-free Fischer–Tropsch synthesis / C. Kibby, K. Jothimurugesan, T. Das, H.S. Lacheen, T. Rea, R.J. Saxton // *Catalysis Today*. — **2013**. — Vol. 215. — P. 131–141.
- 141.** Sineva, L.V. Fischer–Tropsch synthesis in the presence of composite catalysts with different types of active cobalt / L.V. Sineva, V.Z. Mordkovich, E.Yu. Khatkova // *Mendeleev Communications*. — **2013**. — Vol. 23. — P. 44–45.
- 142.** US Patent № 8865613 Catalyst for synthesis of hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub> and preparation method thereof / V.Z. Mordkovich, A.R. Karaeva, L.V. Sineva, E.B. Mitberg, I.G. Solomonik, V.S. Ermolaev — **2014**.
- 143.** РФ Патент № 2389548C2 Промотированный катализатор синтеза Фишера–Тропша. Способ его получения и способ синтеза углеводородов Фишера–Тропша / Д.Л. Риз — **2005**.

- 144.** Vannice M.A. Metal-support effects on the activity and selectivity of Ni catalysts in CO/H<sub>2</sub> synthesis reactions / M.A. Vannice, R.L. Garten // *Journal of Catalysis*. — **1979**. — Vol. 56. — № 2. — P. 236–248.
- 145.** Khodakov A.Y. Pore-Size Control of Cobalt Dispersion and Reducibility in Mesoporous Silicas / A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, F. Villain // *The Journal of Physical Chemistry*. — **2001**. — Vol. 105. — № 40. — P. 9805–9811.
- 146.** Khodakov A.Y. Fischer–Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts: mesoporous structure versus cobalt surface density / A.Y. Khodakov, R. Bechara, A. Griboval-Constant // *Applied Catalysis A: General*. — **2003**. — Vol. 254. — № 2 — P. 273–288.
- 147.** Koh D.J. Selective Synthesis and Chain Growth of Linear Hydrocarbons in the Fischer-Tropsch Synthesis over Zeolite-Entrapped Cobalt Catalysts / D.J. Koh, J.S. Chung, Y.G. Kim // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. — **1995**. — Vol. 34. — № 6. — P. 1969–1975.
- 148.** Suvanto S. Temperature programmed studies of Co on MCM-41 and SiO<sub>2</sub> / S. Suvanto, T.A. Pakkanen // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — **2000**. — Vol. 164. — № 1–2. — P. 273–280.
- 149.** Yin D. Mesoporous HMS molecular sieves supported cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis / D. Yin, W. Li, W. Yang, H. Xiang, Y. Sun, B. Zhong, S. Peng // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2001**. — Vol. 47. — № 1. — P. 15–24.
- 150.** Panpranot J. Synthesis and characteristics of MCM-41 supported CoRu catalysts / J. Panpranot, J.G.Jr. Goodwin, A. Sayari // *Catalysis Today*. — **2002**. — Vol. 77. — № 3. — P. 269–284.
- 151.** Ohtsuka Y. Fischer–Tropsch Synthesis with Cobalt Catalysts Supported on Mesoporous Silica for Efficient Production of Diesel Fuel Fraction / Y. Ohtsuka, T. Arai, S. Takasaki, N. Tsubouchi // *Energy and Fuels*. — **2003**. — Vol. 17. — P. 804–809.
- 152.** Sheng M. Novel catalyst structures with enhanced heat transfer characteristics / M. Sheng, H. Yang, D.R. Cahela, B.J. Tatarchuk // *Journal of Catalysis*. — **2011**. — Vol. 281. — № 2. — P. 254–262.
- 153.** Sheng M. High conductivity catalyst structures for applications in exothermic reactions / M. Sheng, H. Yang, D.R. Cahela, W.R. Jr. Yantz, C.F. Gonzalez, B.J. Tatarchuk // *Applied Catalysis A: General*. — **2012**. — Vol. 445–446. — P. 143–152.
- 154.** Hilmen A.-M. Fischer–Tropsch synthesis on monolithic catalysts of different materials / A.-M. Hilmen, E. Bergene, O.A. Lindvag, D. Schanke, S. Eri, A. Holmen // *Catalysis Today*. — **2001**. — Vol. 69 — P. 227–232.

- 155.** Holmen A. Monolithic, microchannel and carbon nanofibers/carbon felt reactors for syngas conversion by Fischer-Tropsch synthesis / A. Holmen, H.J. Venvik, R. Myrstad, J. Zhu, D. Chen // *Catalysis Today*. — **2013**. — Vol. 216. — P. 150–157.
- 156.** Regis Ph. Effect of structure and thermal properties of a Fischer-Tropsch catalyst in a fixed bed / Ph. Regis, M. Lacroix, L. Dreibine, P.H. Cuong, D. Edouard, S. Savin, F. Luck, D. Schweich // *Catalysis Today*. — **2009**. — Vol. 147. — P. 305–312.
- 157.** US Patent 2583619A Preparation of a Raney catalyst surface / Ph.C. White — Appl. 15.03.1944. Pub. 29.01.1952.
- 158.** US Patent 5536694A Catalyst precursor for an activated Raney metal fixed-bed catalyst, an activated Raney metal fixed-bed catalyst and a process for its preparation and use, and a method of hydrogenating organic compounds using said catalyst / P. Schuetz, R. Burmeister, B. Despeyroux, H. Moesinger, H. Krause, K. Deller – Appl. 13.10.1994. Pub. 16.07.1996.
- 159.** US Patent 4826799A Shaped catalyst and process for making it / W.-Ch. Cheng, Chr. B. Lundsager, R.M. Spotnitz – Appl. 14.04.1988. Pub. 02.05.1989.
- 160.** РФ Патент № 2405625С1 Катализатор для синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> и способ его получения / В.З. Мордкович, Л.В. Синева, И.Г. Соломоник, В.С. Ермолаев, Э.Б. Митберг – Заявл. 16.06.2009. Оpubл. 10.12.2010.
- 161.** Fischer F. Suitability of alloy skeletons as catalysts for benzine synthesis / F. Fischer, K. Meyer // *Brennstoff-Chem.* — **1934**. — Vol. 15. — P. 84–93.
- 162.** Буланова Т.Ф. Направленный каталитический синтез твердого парафина из окиси углерода и водорода / Т.Ф. Буланова, Я.Т. Эйдус, Н.С. Сергеева // *Доклады АН СССР*. — **1963**. — Т. 153. — № 1. — С. 101–103.
- 163.** Михайленко С.Д. Скелетные катализаторы синтеза из СО и Н<sub>2</sub> / С.Д. Михайленко, Е.В. Леонгардт, А.В. Фасман, А.Ю. Крылова, Б.В. Куклин, А.Л. Лapidус // *Кинетика и катализ*. — **1993**. — Т. 34. — № 1. — С. 104–107.
- 164.** US Patent № 6642281 Fischer-tropsch process / D.Ch. Long, M.A. Daage, R.J. Koveal — Appl. 01.09.2000. Pub. 04.11.2003.
- 165.** US Patent № 20030109591 Slurry-phase skeletal iron catalyst process for synthesis gas conversion to hydrocarbons / P. Zhou, L. Abrams, C. Long, L. Yijun — Appl. 12.06.2003. Pub. 07.06.2005.
- 166.** US Patent № 6706661 Fischer-Tropsch catalyst enhancement / A.Yu. Krylova, A.L. Lapidus, L.V. Sineva, M.A. Daage, P.J. Koveal — Appl. 01.09.2000. Pub. 16.03.2004.

- 167.** US Patent № 6531518 *Fischer-Tropsch catalyst enhancement* / A.L. Lapidus, A.Yu. Krylova, L.V. Sineva, R.J. Koveal, M.A. Daage — Appl. 01.09.2000. Pub. 11.03.2003.
- 168.** Грязнов К.О. Синтез Фишеа–Тропша на кобальтовых катализаторах с высокой теплопроводностью / К.О. Грязнов — Диссертация на соискание ученой степени канд. тех. наук. **2017.** — 179 с
- 169.** Гильдебранд Е.И. Скелетные катализаторы в органической химии / Е.И. Гильдебранд, А.Б. Фасман. — Алма-Ата: Наука. **1982.** — 136 с.
- 170.** Bartholomew C.H. Mechanisms of catalyst deactivation / C.H. Bartholomew // *Applied Catalysis A: General.* — **2001.** — Vol. 212. — № 1–2. — P. 17–60.
- 171.** Tsakoumis N.E. Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: A review / N.E. Tsakoumis, M. Rønning, Ø. Borg, E. Rytter, A. Holmen // *Catalysis Today.* — **2010.** — Vol. 154. — P. 162–182.
- 172.** Dalai, A.K. Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts / A.K. Dalai, B.H. Davis // *Applied Catalysis A: General.* — 2008. — Vol. 348. — P. 1–15.
- 173.** Martínez A. A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO<sub>2</sub>-zeolite Fischer–Tropsch catalysts / A. Martínez, J. Rollán, M.A. Arribas, H.S. Cerqueira, A.F. Costa, E.F.S. Aguiar // *Journal of Catalysis.* — **2007.** — Vol. 162–173. — № 249. — P. 162–173.
- 174.** Martinez A. Catalytic behavior of hybrid Co/SiO<sub>2</sub>-(medium-pore) zeolite catalysts during the one-stage conversion of syngas to gasoline / A. Martínez, J. Rollán, M.A. Arribas, H.S. Cerqueira, A.F. Costa, E.F.S. Aguiar // *Applied Catalysis A: General.* — **2008.** — Vol. 346. — P. 117–125.
- 175.** Liu Z. W. High performance Pd/beta catalyst for the production of gasoline-range iso-paraffins via a modified Fischer–Tropsch reaction / Z.W. Liu, X. Li, K. Asami, K. Fujimoto // *Applied Catalysis A: General.* — **2006.** — Vol. 300. — № 2. — P. 162–169.
- 176.** Dunn B.C. Silica Xerogel Supported Cobalt Metal Fischer–Tropsch Catalysts for Syngas to Diesel Range Fuel Conversion / B.C. Dunn, D.J. Covington, P. Cole, R.J. Pugmire, H.L.C. Meuzelaar, R.D. Ernst, E.C. Heider, E.M. Eyring, N. Shah, G.P. Huffman, M.S. Seehra, A. Manivannan, P. Dutta // *Energy & Fuels.* — **2004.** — Vol. 18 — № 5 — P. 1519–1521.
- 177.** Sartipi S. Hierarchical H-ZSM-5-supported cobalt for the direct synthesis of gasoline-range hydrocarbons from syngas: Advantages, limitations, and mechanistic insight / S. Sartipi, K. Parashar, M.J. Valero-Romero, V.P. Santos, B. van der Linden, M. Makkee, F. Kapteijn, J. Gascon // *Journal of Catalysis.* — **2013.** — Vol. 305. — P. 179–190.

- 178.** Ngamcharussrivichai Ch. An active and selective production of gasoline-range hydrocarbons over bifunctional Co-based catalysts / Ch. Ngamcharussrivichai, X. Liu, X. Li, T. Vitidsant, K. Fujimoto // *Fuel*. — **2007**. — Vol. 86. — P. 50–59.
- 179.** Lee D.-K. Distribution of carbon deposits on reduced Co/Y-zeolite catalysts for Fischer–Tropsch synthesis / D.-K. Lee, D.-S. Kim, T.-H. Kim, Y.-K. Lee, S.-E. Jeong, N.Th. Le, M.-J. Cho, S.D. Henam // *Catalysis Today*. — **2010**. — Vol. 154. — № 3–4. — P. 237–243.
- 180.** Tang Q. Preparation of metallic cobalt inside NaY zeolite with high catalytic activity in Fischer–Tropsch synthesis / Q. Tang, Y. Wang, Q. Zhang, H. Wan // *Catalysis Communications*. — **2003**. — Vol. 4. — № 5. — P. 253–258.
- 181.** Wang Y. Cobalt nanoparticles prepared in faujasite zeolites by borohydride reduction / Y. Wang, H. Wu, Q. Zhang, Q. Tang // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2005**. — Vol. 86. — № 1–3. — P. 38–49.
- 182.** Tsubaki N. Three-component hybrid catalyst for direct synthesis of isoparaffin via modified Fischer–Tropsch synthesis / N. Tsubaki, Y. Yoneyama, K. Michiki, K. Fujimoto // *Catalysis Communications*. — **2003**. — Vol. 4. — P. 108–111.
- 183.** Li X. Direct synthesis of middle iso-paraffins from synthesis gas / X. Li, K. Asami, M. Luo, K. Michiki, N. Tsubaki, K. Fujimoto // *Catalysis Today*. — **2003**. — Vol. 84. — № 1–2. — P. 59–65.
- 184.** Yang G. Tandem catalytic synthesis of light isoparaffin from syngas via Fischer–Tropsch synthesis by newly developed core–shell-like zeolite capsule catalysts / G. Yang, Ch. Xing, W. Hirohama, Y. Jin, Ch. Zeng, Y. Suehiro, T. Wang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki // *Catalysis Today*. — **2013** — Vol. 215. — P. 29–35.
- 185.** Bao J. A Core/Shell catalyst produces a spatially confined effect and shape selectivity in a consecutive reaction / J. Bao, J. He, Y. Zhang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki // *Angewandte Chemie International Edition*. — **2008**. — Vol. 47. — № 2. — P. 353–356.
- 186.** He J. Multiple-Functional capsule catalysts: a Tailor-made confined Reaction environment for the direct synthesis of middle isoparaffins from syngas / J. He, Zh. Liu, Y. Yoneyama, N. Nishiyama, N. Tsubaki // *Chemistry — A European Journal*. — **2006**. — Vol. 12. — № 32. — P. 8296–8304.
- 187.** Yang G. Preparation, characterization and reaction performance of H-ZSM-5/cobalt/silica capsule catalysts with different sizes for direct synthesis of isoparaffins / G. Yang, J. He, Y. Yoneyama, Y. Tan, Y. Han, N. Tsubaki // *Applied Catalysis A: General*. — **2007**. — Vol. 329. — P. 99–105.
- 188.** Ермолаев И.С. Промотирование катализаторов синтеза Фишера–Тропша высокодисперсным кобальтом / И.С. Ермолаев, В.С. Ермолаев, Э.Б. Митберг, В.З. Мордкович,

Л.В. Синева, И.Г. Соломоник, Е.Ю. Хатькова — Российский конгресс по катализу «Роскатализ». Москва. — 2011. — Т. 1. — С. 212.

**189.** Xu K. Fischer-Tropsch synthesis over skeletal Co/HZSM-5 core-Shell catalysts / K. Xu, Y. Cheng, B. Sun, Y. Pei, Sh-R. Yan // *Acta Physica Sinica-Chinese Edition*. — 2015. — Vol. 31. — № 6. — P. 1137-1144.

**190.** Кубасов А.А. Цеолиты — кипящие камни / А.А. Кубасаов // *Соросовский образовательный журнал*. — 1988. — Т. 7. — С. 70–76.

**191.** Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек, пер. с англ. А.Л. Клячко, И.В. Мишина, В.И. Якерсона — Москва: Мир. 1976. — 781 с.

**192.** Hölderich W.F. Zeolites and related materials in organic syntheses. Brønsted and Lewis Catalysis / W.F. Hölderich, H. van Bekkum // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — 2001. — Vol. 137. — P. 821–910

**193.** Величкина Л.М. Синтез, физико-химические и каталитические свойства СВК-цеолитов / Л.М. Величкина, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмериков, В.И. Радомская // *Журнал Физической химии*. — 2007. — Т. 81. — № 10. — С. 1814–1819.

**194.** Коробицына Л.Л. Синтез, кислотные и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов типа ZSM в процессах получения углеводородов / Л.Л. Коробицына — Автореферат диссертации кандидата химических наук. 1998.

**195.** Liengme B.V. Studies of hydrogen held by solids. Part 11. — Interaction of simple olefins and pyridine with decationated zeolites / B.V. Liengme, W.K. Hall // *Transactions of the Faraday Society*. — 1966— — Vol. 62. — P. 3229-3243 .

**196.** Cant N.W. Studies of the hydrogen held by solids: XXI. The interaction between ethylene and hydroxyl groups of a Y-zeolite at elevated temperatures / N.W. Cant, W.K. Hall // *Journal of Catalysis*. — 1972. — Vol. 25. — № 1. — P. 161-172.

**197.** Smit B. Computer simulations of the energetics and siting of n-alkanes in zeolites / B. Smit, J.I. Siepmann // *Journal of Physical Chemistry*. — 1994. — Vol. 98. — № 34. — P. 8443-8452.

**198.** Sun M.S. Adsorption equilibria of C5–C10 normal alkanes in silicalite crystals / M.S. Sun, O. Talu, D.B. Shah // *Journal of Physical Chemistry*. — 1996. — Vol. 100. — 43. — P. 17276–17280.

**199.** Savitz S. Calorimetric study of adsorption of alkanes in high-silica zeolites / S. Savitz, F. Siperstein, R.J. Gorte, A.L. Myers // *Journal of Physical Chemistry B*. — 1998. — Vol. 102. — № 35. — P. 6865–6872.

- 200.** Zhu W. A unique technique for measuring adsorption properties. Light alkanes in silicalite-1 / W. Zhu, J.M. van de Graaf, L.J.P. van den Broeke, F. Kapteijn, J.A. Moulijn // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — **1998**. — Vol. 37. — P. 1934–1942.
- 201.** Субботина И.Р. Новые подходы к использованию ИК-спектроскопии для изучения механизма превращений углеводородов на кислотных гетерогенных катализаторах / И.Р. Субботина – Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Российская Академия Наук Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского. Москва. **2010**
- 202.** Eder F. Brønsted acid site and pore controlled siting of alkane sorption in acidic molecular sieves / F. Eder, M. Stockenhuber, J.A. Lercher // *Journal of Physical Chemistry*. — **1997**. — Vol. 101. — P. 5414–5419.
- 203.** Stach H. Adsorption equilibria of hydrocarbons on highly dealuminated zeolites / H. Stach, U. Lohse, H. Thamm, W. Schirmer // *Zeolites*. — **1986**. — Vol. 6. — № 2. — P. 74–90.
- 204.** Derouane E.G. Surface curvature effects in physisorption and catalysis by microporous solids and molecular sieves / E.G. Derouane, J.-M. Andre, A.A. Lucas // *Journal of Catalysis*. — **1988**. — Vol. 110. — № 1. — P. 58–73.
- 205.** Titiloye J.O. Simulation studies of the structure and energetics of sorbed molecules in high-silica zeolites. 1. Hydrocarbons / J.O. Titiloye, S.C. Parker, F.S. Stone, C.R.A. Catlow // *Journal of Physical Chemistry*. — **1991**. — Vol. 95. — № 10. — P. 4038–4044.
- 206.** Richards R.E. Sorption and packing of n-alkane molecules in ZSM-5 / R.E. Richards, L.V.C. Rees // *Langmuir Journal*. — **1987**. — Vol. 3. — № 3. — P. 335–340.
- 207.** Calero S. Separation of linear, mono-methyl and di-methyl alkanes in the 5–7 carbon atom range by exploiting configurational entropy effects during sorption on silicalite-1 / S. Calero, B. Smit, R. Krishna // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — **2001**. — Vol. 3. — № 19. — P. 4390–4398.
- 208.** Ilbige C.A. High-temperature adsorption of n-alkanes on ZSM-5 zeolites: influence of the Si/Al ratio and the synthesis method on the low-coverage adsorption properties / C.A. Ilbige, J.F. Denayer, G.V. Baron // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2003**. — Vol. 60. — P. 111–124.
- 209.** Липин П.В. Исследование превращений индивидуальных углеводородов и углеродных смесей на биеоцитных катализаторах глубокого каталитического крекинга / П.В. Липин – Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук. Омск. **2012**.



- 210.** Липин П.В. Превращение высших n-алканов в условиях глубокого каталитического крекинга / П.В. Липин, В.П. Доронин, Т.И. Гуляева // *Нефтехимия*. — **2010**. — Т. 50. — № 5. — С. 372–377.
- 211.** Serrano D.P. Acidic and catalytic properties of hierarchical zeolites and hybrid ordered mesoporous materials assembled from MFI protozeolitic units / D.P. Serrano, R.A. García, G. Vicente, M. Linares, D. Procházková, J. Cejka // *Journal of Catalysis*. — **2011**. — Vol. 279. — № 2. — P. 366–380.
- 212.** Сенченя И.Н. Природа льюисовских кислотных центров в оксидных и цеолитных катализаторах и их роль в гетерогенном кислотном катализе / И.Н. Сенченя, Е.В. Борисов, Д.А. Журко, Д.О. Коломейцев, М. Коломейцева, О.П. Ткаченко — НИР/НИОКР. Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского АН. Москва. **1996**,
- 213.** Жоров Ю.М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология / Ю.М. Жоров — Москва: Химия. **1983**. — 304 с.
- 214.** Богдан В.И. Каталитическая активность H-форм цеолитов в реакции изомеризации n-пентана в сверхкритическом состоянии и их физико-химические свойства / В.И. Богдан, А.Е. Коклин, В.Б. Казанский // *Кинетика и катализ*. — **2010**. — Т. 51. — № 5. — С. 762–768.
- 215.** Субботина И.Р. ИК-спектроскопическое изучение взаимодействия алканов с Бренстедовскими кислотными центрами H-форм цеолитов / И.Р. Субботина, Б.Н. Шелимов, В.Б. Казанский // *Кинетика и катализ*. — **2002**. — Т. 43. — № 3. — С. 445–452.
- 216.** Bordiga S. Vibrational spectroscopy of H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO and NO adsorbed on H, Li, Na, K-exchanged ferrierite / S. Bordiga, G.T. Palomino, C. Paze, A. Zecchina // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2000**. — Vol. 34. — № 1. — P. 67–80.
- 217.** Клячко А.Л. Регулирование каталитических, кислотных и структурных свойств цеолитов путем изменения состава каркаса / А.Л. Клячко, И.В. Мишин // *Нефтехимия*. — **1990**. — Т. 30. — № 3. — С. 339–360.
- 218.** Хусид Б.К. Структура и физико-химические свойства высококремнеземных цеолитов — катализаторов нефтехимии / Б.К. Хусид — Диссертация на соискание степени кандидата химических наук. Москва. **1986**. — 238 с.
- 219.** Токтарев А.В. Влияние условий термообработки на кислотные свойства цеолита Beta / А.В. Токтарев, Л.В. Малышева, Е.А. Паукштис // *Кинетика и катализ*. — **2010**. — Т. 51. — № 2. — С. 336–343.

- 220.** Kotrel S. Characterizing Zeolite Acidity by Spectroscopic and Catalytic Means: A Comparison / S. Kotrel, J.H. Lunsford, H. Knozinger // *Journal of Physical Chemistry B*. — **2001**. — Vol. 105. — № 18. — P. 3917–3921.
- 221.** Datka J. The study of heterogeneity of OH groups in zeolites by comparing the half-width of IR band of hydroxyls interacting with adsorbed molecules / J. Datka, B. Gil // *Catalysis Today*. — **2001**. — Vol. 70. — № 1–3. — P. 131–138.
- 222.** Hegde S.G. Characterization of the acidity of zeolite Beta by FT i.r. spectroscopy and t.p.d. of NH<sub>3</sub> / S.G. Hegde, R. Kumar, R.N. Bhat, P. Ratnasamy // *Zeolites*. — **1989**. — Vol. 9. — № 3. — P. 231–237.
- 223.** Лобанов Д.А. Анализ синтетических цеолитов / Д.А. Лобанов, В.О. Лукин, И.И. Фатыхов // *Вестник Казанского технологического университета*. — **2013**. — Т. 16. — № 5. — С. 199–201.
- 224.** Wang B. Zeolite deactivation during hydrocarbon reactions: characterization of coke precursors and acidity, product distribution / B. Wang — A thesis submitted for the PhD degree. University College. London. **2007**.
- 225.** Pelmenchikov A.G. Quantum chemical molecular models of oxides. 2. Methanol adsorption on silica and zeolites / A.G. Pelmenchikov, G. Morosi, A. Gamba // *Journal of Physical Chemistry*. — **1992**. — Vol. 96. — № 5. — P. 2241–2246.
- 226.** Olson D.H. Use of water as a probe of zeolitic properties: interaction of water with HZSM-5 / D.H. Olson, W.O. Haag, W.S. Borghard // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2000**. — Vol. 35–36. — P. 435–446.
- 227.** Рахмуков Б.Х. Адсорбция на микропористом адсорбенте вдоль линии равновесия жидкость – пар (цеолит NaX – вода) / Б.Х. Рахмуков, И.И. Селиверстова, В.В. Серпинский, А.А. Фомкин // *Известия Академия Наук СССР. Серия химическая*. — **1979**. — Т. 28. — № 11. — С. 2419–2422.
- 228.** Busca G. Heterogeneous Catalytic Materials. Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behavior. / G. Busca — Amsterdam: Elsevier. **2014**. — 463 p.
- 229.** Yu J. An examination of alkali-exchanged BEA zeolites as possible Lewis-acid catalysts / J. Yu, J. Luo, Y. Zhang, J. Cao, Ch. Chang, R.J. Gorte, W. Fan // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2016**. — Vol. 225. — P. 472–481.
- 230.** Tago T. Selective production of isobutylene from acetone over alkali metal ion-exchanged BEA zeolites / T. Tago, H. Konno, S. Ikeda, S. Yamazaki, W. Ninomiya, Y. Nakasaka, T. Masuda // *Catalysis Today*. — **2011**. — Vol. 164. — P. 158–162.

- 231.** Kiselev A.V. Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces / A.V. Kiselev // *Discussions of the Faraday Society*. — **1965**. — Vol. 40. — P. 205–218.
- 232.** Kiselev A.V. Adsorption properties of hydrophobic surfaces / A.V. Kiselev // *Journal of Colloid and Interface Science*. — **1968**. — Vol. 28. — № 2–3. — P. 430–442.
- 233.** Kiselev A.V. Molecular statistical calculation of gas adsorption by silicalite / A.V. Kiselev, A.A. Lopatkin, A.A. Shulga // *Zeolites*. — **1985**. — Vol. 5. — № 4. — P. 261–267.
- 234.** Barton S.S. Water and cyclohexane vapor adsorption on oxidized porous carbon / S.S. Barton, M.J.B. Evans, J. Holland, J.E. Koresh // *Carbon*. — **1984**. — Vol. 22. — № 3. — P. 265–272.
- 235.** Ruthven D.M. Sorption and diffusion of some amino acids in KX zeolite crystals / D.M. Ruthven, C.B. Ching // *The Chemical Engineering Journal*. — **1989**. — Vol. 40. — № 1. — P. B1–B5.
- 236.** Breck D.W. Zeolite Molecular Sieves / D.W. Breck — Florida: Krieger Publishing Co. **1984**.
- 237.** Rabo J.A. Acid Function in Zeolites: Recent Progress / J.A. Rabo, G.J. Gajda // *Catalysis Reviews Science and Engineering*. — **1989**. — Vol. 31. — № 4. — P. 385–430.
- 238.** Halasz I. Uncommon Adsorption Isotherm of Methanol on a Hydrophobic Y-zeolite / I. Halasz, S. Kim, B. Marcus // *Journal of Physical Chemistry B*. — **2001**. — Vol. 105. — № 44. — P. 10788–10796.
- 239.** Halasz I. Hydrophilic and hydrophobic adsorption on Y zeolites / I. Halasz, S. Kim, B. Marcus // *Molecular Physics*. — **2002**. — Vol. 100. — № 19. — P. 3123–3132.
- 240.** Halasz I. Molecular spectra and polarity sieving of aluminum deficient hydrophobic H-Y zeolites / I. Halasz, M. Agarwal, B. Marcus, W.E. Cormier // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2005**. — Vol. 84. — № 1–3. — P. 318–331.
- 241.** Riekert L. Sorption, Diffusion, and Catalytic Reaction in Zeolites / L. Riekert // *Advances in Catalysis*. — **1970**. — Vol. 21. — P. 281–322.
- 242.** Anderson M.W. Zeolites treated with silicon tetrachloride vapour. Part 1. — Preparation and characterization / M.W. Anderson, J. Klinowski // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. — **1986**. — Vol. 82. — № 5. — P. 1449–1469.
- 243.** Berke C.H. Der Hydrophobizitäts-Index: Eine neue Methode zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften zeolithischer Adsorbentien / C.H. Berke, A. Kiss, P. Kleinschmit, J. Weitkamp // *Chemie Ingenieur Technik*. — **1991**. — Vol. 63. — № 6. — P. 623–625.

- 244.** Yonli A.H. Influence of post-synthesis treatment on BEA zeolites hydrophobicity assessed under static and dynamic conditions / A.H. Yonli, I. Gener, S. Mignard // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2009**. — Vol. 122. — № 1–3. — P. 135–142.
- 245.** Yonli A.H. Comparative study of the hydrophobicity of BEA, HZSM-5 and HY zeolites determined by competitive adsorption / A.H. Yonli, I. Gener, S. Mignard // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2010**. — Vol. 132. — № 1–2. — P. 37–42.
- 246.** Trombetta M. An investigation of the surface acidity of mesoporous Al-containing MCM-41 and of the external surface of ferrierite through pivalonitrile adsorption / M. Trombetta, G. Busca, M. Lenarda, L. Storaro, M. Pavan // *Applied Catalysis A: General*. — **1999**. — Vol. 182. — № 2. — P. 225–235.
- 247.** Trombetta M. On the Characterization of the External Acid Sites of Ferrierite and Other Zeolites: A Reply to Pieterse et al. / M. Trombetta, G. Busca // *Journal of Catalysis*. — **1999**. — Vol. 187. — № 2. — P. 521–523.
- 248.** Gabrienko A.A. Strong acidity of silanol groups of zeolite beta: Evidence from the studies by IR spectroscopy of adsorbed CO and <sup>1</sup>H MAS NMR / A.A. Gabrienko, I.G. Danilova, S.S. Arzumanov, A.V. Toktarev, D. Freude, A.G. Stepanov // *Microporous Mesoporous Materials*. — **2010**. — Vol. 131. — № 1–3. — P. 210–216.
- 249.** Busca G. Zeolites and Other Structurally Microporous Solids as Acid–Base Materials / G. Busca // *Heterogeneous Catalytic Materials Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behavior*. — **2014**. — Vol. 7. — P. 197–249.
- 250.** Lohse U. Adsorption of hydrocarbons and water on ZSM 5 and on ZSM 5 converted by dealumination into silicalite / U. Lohse, H. Thamm, M. Noack, B. Fahlke // *Journal of inclusion phenomena*. — **1987**. — Vol. 5. — № 3. — P. 307–313.
- 251.** Jentys A. Adsorption of water on ZSM 5 zeolites / A. Jentys, G. Warecka, M. Derewinski, J.A. Lercher // *Journal of Physical Chemistry*. — **1989**. — Vol. 93. — № 12. — P. 4837–4843.
- 252.** Sauer J. Formation of hydronium ions on Brønsted sites in zeolitic catalysts: a quantum-chemical ab initio study / J. Sauer, H. Horn, M. Haser, R. Ahlrichs // *Chemical Physics Letters*. — **1990**. — Vol. 173. — № 1. — P. 26–32.
- 253.** Parker L.M. Interaction of water with the zeolite HY, studied by FT i.r. / L.M. Parker, D.M. Bibby // *Zeolites*. — **1991**. — Vol. 11. — № 3. — P. 293–297.
- 254.** Li X. One-step synthesis of H–b zeolite-enwrapped Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer–Tropsch catalyst with high spatial selectivity / X. Li, J. He, M. Meng, Y. Yoneyama, N. Tsubaki // *Journal of Catalysis*. — **2009**. — Vol. 265. — P. 26–34.

- 255.** Sircar S. Gas separation of zeolites. Handbook of zeolite science and technology. Chapter 22 / S. Sircar, A.L. Myers, ed. By S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.A. Dutta — New York: Dekker. **2003**. — P. 1063–1104.
- 256.** Altwasser S. Ruthenium-containing all-pore zeolites for shape-selective catalysis / S. Altwasser, R. Glaser, J. Weitkamp // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2007**. — Vol. 104. — P. 281–288.
- 257.** Faro A.C.Jr. In Situ X-ray Absorption Study of the Genesis and Nature of the Reduced Gallium Species in Ga/HZSM5 Catalysts / A.C.Jr. Faro, O.R. Rodriguesde, J-G. Eon // *Journal of Physical Chemistry C*. — **2011**. — Vol. 115. — № 11. — P. 4749–4756.
- 258.** US Patent № 20110147263 Process and system to convert olefins to diesel and other distillates, inventors / B.S. Umansky, M.C. Clark, C.N. Lopez, K.L. Weiger — Appl. 15.10.2010. Pub. 23.06.2011.
- 259.** Daage M. Base Oil Production and Processing / M. Daage // *Zeolites for cleaner technologies*. — **2002**. — Vol. 3. — P. 167–188.
- 260.** Wallenstein D. The dependence of ZSM-5 additive performance on the hydrogen-transfer activity of the REUSY base catalyst in fluid catalytic cracking / D. Wallenstein, R.H. Harding // *Applied Catalysis A: General*. — **2001**. — Vol. 214. — № 1. — P. 11–29.
- 261.** Okuhara T. Water-Tolerant Solid Acid Catalysts / T. Okuhara // *Chemical reviews*. — **2002**. — Vol. 102. — № 10. — P. 3641–3666.
- 262.** Schmidt R.J. Industrial catalytic processes—phenol production / R.J. Schmidt // *Applied Catalysis A: General*. — **2005**. — Vol. 280. — № 1. — P. 89–103.
- 263.** Peterson G.A. Handbook of petrochemicals production processes / G.A. Peterson, R.J. Schmidt, ed. by R.A. Meyers — New York: McGraw-Hill. **2005**. — 744 p.
- 264.** Van Bokhoven J.A. An Explanation for the Enhanced Activity for Light Alkane Conversion in Mildly Steam Dealuminated Mordenite: The Dominant Role of Adsorption / J.A. van Bokhoven, M. Tromp, D.C. Koningsberger, J.T. Miller, J.A.Z. Pieterse, J.A. Lercher, B.A. Williams, H.H. Kung // *Journal of Catalysis*. — **2001**. — Vol. 202. — № 1. — P. 129–140.
- 265.** Weyda H. Modern refining concepts—an update on naphtha-isomerization to modern gasoline manufacture / H. Weyda, E. Köhler // *Catalysis Today*. — **2003**. — Vol. 81. — № 1. — P. 51–55.
- 266.** Corma A. The Chemistry of Catalytic Processes / A. Corma, A. Martinez // *Zeolites for cleaner technologies*. — **2002**. — Vol. 3. — P. 29–56.
- 267.** Rossetti I. Hydrocracking of long chain linear paraffins / I. Rossetti, C. Gambaro, V. Calemma // *Chemical Engineering Journal*. — **2009**. — Vol. 154. — № 1–3. P. 295–301.

- 268.** Gamba S. Liquid fuels from Fischer–Tropsch wax hydrocracking: Isomer distribution / S. Gamba, L.A. Pellegrini, V. Calemma, C. Gambaro // *Catalysis Today*. — **2016**. — Vol. 156. — № 1-2. — P. 58–64.
- 269.** Jiang J. Characterization and application of a Pt/ZSM-5/SSMF catalyst for hydrocracking of paraffin wax / J. Jiang, Ch. Yang, Z. Lu, J. Ding, T. Li, Y. Lu, F. Cao // *Catalysis Communications*. — **2015**. — Vol. 60. — P. 1–4.
- 270.** Calemma V. Middle distillates from hydrocracking of FT waxes: Composition, characteristics and emission properties / V. Calemma, C. Gambaro, W.O.Jr. Parker, R. Carbone, R. Giardino, P. Scorletti // *Catalysis Today*. — **2010**. — Vol. 149— — P. 40–46.
- 271.** Hodala J.A. Hydrocracking of FT-wax to fuels over non-noble metal catalysts / J.A. Hodala, J-S. Jung, E-H Yang, G.H. Hong, Y.S. Noh, D.J. Moon // *Fuel*. — **2016**. — Vol. 185. — P. 339–347.
- 272.** Böhringer W. Selective Fischer-Tropsch wax hydrocracking—opportunity for improvement of overall gas-to-liquids processing / W. Böhringer, A. Kotsiopoulos, M. de Boer, C. Knottenbelt, J.C.Q. Fletcher // *Studies in surface science and catalysis*. — **2007**. — Vol. 163. — P. 345–365.
- 273.** Pölczmán Gy. Investigation of catalytic conversion of Fischer-Tropsch wax on Pt/ALSBA-15 and Pt/beta zeolite catalysts / Gy. Pölczmán, J. Valyon, J. Hancsók // *Hungarian Journal of Industrial Chemistry VESZPRÉM*. — **2011**. — Vol. 39. — № 3. — P. 375–379.
- 274.** Miller S.J. New molecular sieve process for lube dewaxing by wax isomerization / S.J. Miller // *Microporous Materials*. — **1994**. — Vol. 2. — P. 439–449.
- 275.** Fahim M.A. Chapter 5 — Catalytic Reforming and Isomerization. Refining, Fundamentals of Petroleum. / M.A. Fahim, T.A. Alsahhaf, A. Elkilani — New York: Elsevier. **2010**. — P. 95–122.
- 276.** Fedosov D.A. Methanol dehydration in NaA zeolite membrane reactor / D.A. Fedosov, A.V. Smirnov, V.V. Shkirskiy, T. Voskoboynikov, I.I. Ivanova // *Journal of Membrane Science*. — **2015**. — Vol. 486. — P. 189–194.
- 277.** De la Iglesia Ó. Continuous zeolite membrane reactor for esterification of ethanol and acetic acid / Ó. de la Iglesia, R. Mallada, M. Menéndez, J. Coronas // *Chemical Engineering Journal*. — **2007**. — Vol. 131. — P. 35–39.
- 278.** Pera-Titus M. Technical and economical feasibility of zeolite NaA membrane-based reactors in liquid-phase etherification reactions / M. Pera-Titus, J. Llorens, F. Cunill // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* — **2009**. — Vol. 48. — P. 1072–1079.
- 279.** Rohde M.P. Membrane application in Fischer-Tropsch synthesis reactors—Overview of concepts / M.P. Rohde, D. Unruh, G. Schaub // *Catalysis Today*. — **2005**. — Vol. 106. — P. 143–148.

- 280.** Rohde M.P. Fischer-Tropsch synthesis with in situ H<sub>2</sub>O removal — Directions of membrane development / M.P. Rohde, G. Schaub, S. Khajavi, J.C. Jansen, F. Kapteijn // *Microporous Mesoporous Materials*. — **2008**. — Vol. 115. — P. 123–136.
- 281.** Espinoza R.L. Use of membranes in Fischer-Tropsch reactors / R.L. Espinoza, E. du Toit, J. Santamaria, M. Menendez, J. Coronas, S. Irusta // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — **2000**. — Vol. 130. — P. 389-394.
- 282.** Rahimpour M.R. A novel water perm-selective membrane dual-type reactor concept for Fischer-Tropsch synthesis of GTL (gas to liquid) technology / M.R. Rahimpour, A. Mirvakili, K. Paymooni // *Energy*. — **2011**. — Vol. 36. — P. 1223–1235.
- 283.** Rahimpour M.R. A comparative study between a fluidized-bed and a fixed-bed water perm-selective membrane reactor with in situ H<sub>2</sub>O removal for Fischer-Tropsch synthesis of GTL technology / M.R. Rahimpour, A. Mirvakili, K. Paymooni, B. Moghtaderi // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. — **2011**. — Vol. 3. — P. 484-495.
- 284.** Bayat M. Sorption-enhanced reaction process in Fischer-Tropsch synthesis for production of gasoline and hydrogen: Mathematical modeling / M. Bayat, M. Hamidi, Z. Dehghani, M.R. Rahimpour, A. Shariati // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. — **2013**. — Vol. 14. — P. 225–237.
- 285.** Zapata P.A. Hydrophobic Zeolites for Biofuel Upgrading Reactions at the Liquid– Liquid Interface in Water/Oil Emulsions / P.A. Zapata, J. Faria, M.P. Ruiz, R.E. Jentoft, D.E. Resasco // *Journal of The American Chemical Society*. — **2012**. — Vol. 134. — № 20. — P. 8570-8578.
- 286.** Zapata P.A. Silylated hydrophobic zeolites with enhanced tolerance to hot liquid water / P.A. Zapata, J. Faria, M.P. Ruiz, R.E. Jentoft, D.E. Resasco // *Journal of Catalysis*. — **2013**. — Vol. 308. — P. 82-97.
- 287.** Кубасов А.А. Изменение природы адсорбционных комплексов на поверхности цеолит Y под воздействием малых количеств воды и аммиака / А.А. Кубасов, А.Е. Китаев, В.В. Ющенко, Я.В. Тихий // *Вестник Моск. Ун-та. Сер. Химия*. — **2005**. — Т. 46. — № 4. — С. 236–242.
- 288.** Domracheva T.M. Nonempirical Modeling of Interactions between water Molecules and Zeolite Lattice Defects / T.M. Domracheva, Yu.V. Novakovskaya, N.F. Stepanov // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. — **2000**. — Vol. 74. — № 1. — P. 121–126.
- 289.** Степанов Н.Ф. Простые молекулы на акцепторном центре цеолита: квантово-химический подход / Н.Ф. Степанов, А.А. Кубасов, Я.В. Тихий // *Журнал Физической Химии*. — **2007**. — Т. 81. — № 9. — С. 1549–1555.
- 290.** Shi L. CH<sub>3</sub>-modified Co/Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts and the performances for Fischer–Tropsch synthesis / L. Shi, J. Chen, K. Fang, Y. Sun // *Fuel*. — **2008**. — Vol. 86. — № 4–5. — P. 521–526.

- 291.** Hilmen, A.M. Study of the effect of water on alumina supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts / A.M. Hilmen, D. Schanke, K.F. Hanssen, A. Holmen // *Applied Catalysis A: General.* – **1999.** — Vol.186. — P. 169–188.
- 292.** Van Steen E. Stability of Nanocrystals: Thermodynamic Analysis of Oxidation and Reduction of Cobalt in Water/Hydrogen Mixtures / E. van Steen, M. Claeys, M.E. Dry, J. van de Loosdrecht, E.L. Vijoën, J.L. Vistage // *Journal of Physical Chemistry B.* — **2005.** — Vol. 109. — P. 3575–3577.
- 293.** Borg Ø. The effect of water on the activity and selectivity for  $\gamma$ -alumina supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts with different pore sizes / Ø. Borg, S. Storsæter, S. Eri, H. Wigum, E. Rytter, A. Holmen // *Catalysis Letters.* — **2006.** — Vol. 107. — № 1–2. — P. 95–102.
- 294.** Krishnamoorthy S. An investigation of the effects of water on rate and selectivity for the Fischer–Tropsch synthesis on cobalt-based catalysts / S. Krishnamoorthy, M. Tu, M.P. Ojeda, D. Pinna, E. Iglesia // *Journal of Catalysis.* — **2002.** — Vol. 211. — № 2. — P. 422–433.
- 295.** Tavasoli A. Cobalt loading effects on the structure and activity for Fischer-Tropsch and water-gas shift reactions of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts / A. Tavasoli, K. Sadaghiani, A. Nakhaeipour, M. Ahangari // *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering.* — **2007.** — Vol. 26. — № 1. — P. 9–16.
- 296.** Tavasoli A. Morphology and deactivation behavior of Co–Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer–Tropsch synthesis catalyst / A. Tavasoli, M. Irani, R.M. Malek Abbaslou, M. Trepanier, A.K. Dalai // *The Canadian Journal of Chemical Engineering.* — **2008.** — Vol. 86. — № 6. — P. 1070–1080.
- 297.** Storsæter S. Fischer–Tropsch synthesis over Re-promoted Co supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>: Effect of water / S. Storsæter, Ø. Borg, E.A. Blekkan, B. Tøtdal, A. Holmen // *Catalysis Today.* — **2005.** — Vol. 100. — P. 343–347.
- 298.** Dinse A. Effects of Mn promotion on the activity and selectivity of Co/SiO<sub>2</sub> for Fischer–Tropsch Synthesis / A. Dinse, M. Aigner, M. Ulbrich, G.R. Johnson, T. Bell // *Journal of Catalysis.* — **2012.** — Vol. 288. — P. 104–114.
- 299.** Storsæter S. Study of the effect of water on Fischer–Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts // S. Storsæter, Ø. Borg, E.A. Blekkan, A. Holmen // *Journal of Catalysis.* — **2005.** — Vol. 231. — P. 405–419.
- 300.** Bertole C.J. The effect of water on the cobalt-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis / C.J. Bertole, C.A. Mims, G. Kiss // *Journal of Catalysis.* — **2002.** — Vol. 210. — № 1. — P. 84–96.
- 301.** Huber G.W. Hydrothermal stability of Co/SiO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch Synthesis catalysts / G.W. Huber, C.G. Guymon, T.L. Conrad, B.C. Stephenson, C.H. Bartholomew // *Stud. Surf. Sci. Catal.* — **2001.** — Vol. 139. — P. 423–430.



- 302.** Das T.K. Fischer–Tropsch Synthesis: kinetics and effect of water for a Co/SiO<sub>2</sub> Catalyst / T.K. Das, A.C. Whitney, J. Li, G. Jacobs, M.E. Dry, B.H. Davis // *Energy Fuels*. — **2005**. — Vol. 19. — № 4. — P. 1430–1439.
- 303.** Kiss G. Hydrothermal deactivation of silica-supported cobalt catalysts in Fischer–Tropsch synthesis / G. Kiss, C.E. Kliever, G.J. DeMartin, C.C. Culross, J.E. Baumgartner // *Journal of Catalysis*. — **2003**. — Vol. 217. — № 1. — P. 127–140.
- 304.** Zennaro R. Kinetics of Fischer–Tropsch synthesis on titania-supported cobalt / R. Zennaro, M. Tagliabue, C.H. Bartholomew // *Catalysis Today*. — **2000**. — Vol. 58. — № 4. — P. 309–319.
- 305.** Botes F.G. Influences of water and syngas partial pressure on the kinetics of a commercial alumina-supported cobalt Fischer–Tropsch catalyst / F.G. Botes // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — **2009**. — Vol. 48. — P. 1859–1865.
- 306.** Hansen K.F. Dynamics of surfaces and reaction kinetics in heterogeneous catalysis. / K.F. Hansen, E.A. Blekkan, D. Schanke, A. Holmen — Proceedings of the International Symposium. Antwerp, Belgium. **1997**. — P. 193–202.
- 307.** Jacobs G. Deactivation of a Ru promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for FT Synthesis / G. Jacobs, Y. Zhang, T.K. Das, J. Li, P.M. Patterson, B.H. Davis // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — **2001**. — Vol. 139. — P. 415–422.
- 308.** Sun B. Fischer–Tropsch synthesis over molecular sieve supported catalysts / B. Sun, M. Qiao, K. Fan, J. Ulrich, F. Tao // *ChemCatChem*. — **2011**. — Vol. 3. — P. 542–550.
- 309.** Синева Л.В. Роль цеолита в синтезе Фишера–Тропша на кобальт-цеолитных катализаторах / Л.В. Синева, Е.Ю. Асалиева, В.З. Мордкович // *Успехи химии*. — **2015**. — Т. 84. — В. 11. — С. 1176–1189.
- 310.** Hussain S.T. Suppression of methane formation during Fischer-Tropsch synthesis using manganese-cobalt oxide supported on H-5A zeolite as a catalyst / S.T. Hussain, M. Mazhar, M.A. Nadeem // *Journal of Natural Gas Chemistry*. — **2009**. — Vol. 18. — № 2. — P. 187–190.
- 311.** Oukaci R. Effect of Si/Al ratio on secondary reactions during CO hydrogenation on zeolite-supported metal catalysts / R. Oukaci, J.C.S. Wu, J.R.Jr. Goodwin // *Journal of Catalysis*. — **1988**. — Vol. 110— — № 1. — P. 47–57.
- 312.** Chang C.D. Synthesis gas conversion to aromatic hydrocarbons / C.D. Chang, W.H. Lang, A.J. Silvestri // *Journal of Catalysis*. — **1979**. — Vol. 56. — № 2. — P. 268–273.
- 313.** Caesar P.D. Advances in Fischer-Tropsch chemistry / P.D. Caesar, J.A. Brennan, W.E. Garwood, J. Ciric // *Journal of Catalysis*. — **1979**. — Vol. 56. — № 2. — P. 274–278.

- 314.** Wang W.J. Carbon monoxide hydrogenation on cobalt/alumina and cobalt/NaX catalysts / W.J. Wang, Y.W. Chen // *Applied Catalysis*. — **1991**. — Vol. 77. — № 1. — P. 21–36.
- 315.** Sineva L.V. Effect of introduced zeolite on the Fischer–Tropsch synthesis over a cobalt catalyst / L.V. Sineva, E.Yu. Khatkova, E.V. Kriventceva, V.Z. Mordkovich // *Mendeleev Communications*. — **2014**. — Vol. 24. — № 5. — P. 316–318.
- 316.** Sartipi S. Toward bifunctional catalysts for the direct conversion of syngas to gasoline range hydrocarbons: H-ZSM-5 coated Co versus H-ZSM-5 supported Co / S. Sartipi, L.E. van Dijk, J. Gascon, F. Kapteijn // *Applied Catalysis A: General*. — **2013**. — Vol. 456. — P. 11–22.
- 317.** Botes F.G. The effect of a higher operating temperature on the Fischer–Tropsch/HZSM-5 bifunctional process / F.G. Botes // *Applied Catalysis A: General*. — **2005**. — Vol. 284. — № 1–2. — P. 21–29.
- 318.** Mohanty P. Liquid fuel production from syngas using bifunctional CuO–CoO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst mixed with MFI zeolite / P. Mohanty, K.K. Pant, J. Parikh, D.K. Sharma // *Fuel Processing Technology*. — **2011**. — Vol. 92. — P. 600–608.
- 319.** Jong S.-J. Reduction behavior and catalytic properties of cobalt containing ZSM-5 zeolites / S.-J. Jong, S. Cheng // *Applied Catalysis A: General*. — **1995**. — Vol. 126. — № 1. — P. 51–66.
- 320.** Guzzi L. Zeolite supported mono- and bimetallic systems: structure and performance as CO hydrogenation catalysts / L. Guzzi, I. Kiricsi // *Applied Catalysis A: General*. — **1999**. — Vol. 186. — № 1–2. — P. 375–394.
- 321.** Bessel S. Investigation of bifunctional zeolite supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts / S. Bessel // *Applied Catalysis A: General*. — **1995**. — Vol. 126. — № 2. — P. 235–244.
- 322.** Tang Q.H. Utilization of microporous and mesoporous materials as supports of cobalt catalysts for regulating product distributions in Fischer–Tropsch synthesis / Q.H. Tang, P. Wang, Q.H. Zhang, Y. Wang // *Chemistry Letters*. — **2006**. — Vol. 35. — № 4. — P. 366–367.
- 323.** Lu Y. Fischer–Tropsch synthesis of olefin-rich liquid hydrocarbons from biomass-derived syngas over carbon-encapsulated iron carbide/iron nanoparticles catalyst / Y. Lu, Q. Yan, J. Han, B. Cao, J. Street, F. Yu // *Fuel*. — **2017**. — Vol. 193. — P. 369–384.
- 324.** Guzzi L. CO hydrogenation over Re-Co bimetallic catalysts supported over SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NaY zeolite / L. Guzzi, G. Stefler, Z. Koppány, L. Borkó // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. — **2001**. — Vol. 74. — P.259–269.
- 325.** Li J. Characterization of an HZSM-5/MnAPO-11 composite and its catalytic properties in the synthesis of high-octane hydrocarbons from syngas / J. Li, Y. Tan, Q. Zhang, Y. Han // *Fuel*. — **2010**. — Vol. 89. — № 11. — P. 3510–3516.

- 326.** Wang W.J. Carbon Monoxide Hydrogenation on Cobalt/Zeolite Catalysts / W.J. Wang, Y.W. Chen // *Journal of Porous Materials*. — **2005**. — Vol. 12. — № 1. — P. 5–12.
- 327.** Khemthong P. Reducibility of cobalt species impregnated on NaY and HY zeolites / P. Khemthong, W. Klysubun, S. Prayoonpokarach, J. Wittayakun // *Materials Chemistry and Physics*. — **2010**. — Vol. 121. — № 1–2. — P. 131–137.
- 328.** Gucci L. Bimetallic nano-particles: featuring structure and reactivity / L. Gucci // *Catalysis Today*. — **2005**. — Vol. 101. — № 2. — P. 56–64.
- 329.** Kwak C. Effects of sodium addition on the performance of PtCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for preferential oxidation of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels / C. Kwak, T.J. Park, D.J. Sun // *Applied Catalysis A: General*. — **2005**. — Vol. 278. — № 2. — P. 181–186.
- 330.** Хухрик А.В. Синтез углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> на скелетных кобальтовых катализаторах / А.В. Хухрик — диссертация канд. хим. наук: 02.00.03 — М., **2001**. — 125 с.
- 331.** Garciano II L.O. The kinetics of formation and characterizations of skeletal cobalt catalysts/ L.O. Garciano II — Ph.D. thesis. The University of New South Wales. **2008**. — 231 p.
- 332.** Богословский. Б.М. Скелетные катализаторы, их свойства и применение в органической химии / Б.М. Богословский, З.С. Казакова — М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. **1957**. — 144 с.
- 333.** Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия / В.Н. Тихонов — Москва: Наука. **1971**. — 266 с.
- 334.** Лapidус А.Л. Изменение свойств Со-катализаторов в начальный период синтеза Фишера-Тропша / Лapidус А.Л.КрыловаА.Ю., Синева Л.В., Хухрик А.В. // *Химия твердого топлива*. — **1999**. — С. 58.
- 335.** Зайцев А.В. / А.В. Зайцев, Г.В. Козлова, В.Ю. Боровков // *Известия АН СССР. Сер.Хим.* — **1990**. — С. 2640.
- 336.** <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 337.** Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. Москва: Мир. **1970**. — 408 с.
- 338.** Ermolaev V.S. Influence of capillary condensation on heat and mass transfer in the grain of a Fischer–Tropsch synthesis catalyst / V.S. Ermolaev, V.Z. Mordkovich, I.G. Solomonik // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. — **2010**. — Vol. 44. — № 5. — P. 660–664.
- 339.** Sartipi S. Catalysis engineering of bifunctional solids for the one-step synthesis of liquid fuels from syngas: a review / S. Sartipi, M. Makkee, F. Kapteijn, J. Gascon // *Catalysis Science & Technology*. — **2014**. — Vol. 4. — P. 893–907.

- 340.** Gavrilović L. Fischer-Tropsch synthesis—Investigation of the deactivation of a Co catalyst by exposure to aerosol particles of potassium salt / L. Gavrilović, J. Brandin, A. Holmen, H.J. Venvik, R. Myrstad, E.D. Blekkan // *Applied Catalysis B: Environmental*. — **2018**. — Vol. 230. — P. 203–209.
- 341.** Asalieva E.Yu. Fischer–Tropsch synthesis with cobalt catalyst and zeolite multibed arrangement / E.Yu. Asalieva, E.V. Kulchakovskaya, L.V. Sineva, V.Z. Mordkovich, B.M. Bulychev // *Petroleum Chemistry*. — **2016**. — Vol. 56. — № 3. — P. 275–280.
- 342.** Jin Y. Preparation and performance of Co based capsule catalyst with the zeolite shell sputtered by Pd for direct isoparaffinic synthesis from syngas / Y. Jin, R. Yang, Y. Mori, J. Sun, A. Taguchic, Y. Yoneyama, T. Abe, N. Tsubaki // *Applied Catalysis A: General*. — **2013**. — Vol. 456. — P. 75– 81.
- 343.** Tsubaki N. Product control in Fischer–Tropsch synthesis / N. Tsubaki, K. Fujimoto // *Fuel Processing Technology*. — **2000**. — Vol. 62. — № 2–3. — P. 173–186.
- 344.** Anderson R.B. Catalysts for the Fischer–Tropsch Synthesis. Vol. 4 / R.B. Anderson, ed. By P.H. Emmet — NewYork: Van Nostrand Reinhold. **1956**.
- 345.** Iglesia E. Selectivity control and catalyst design in the Fischer–Tropsch synthesis: sites, pellets, and reactors / E. Iglesia, S. Reyes, R. Madon, S. Soled // *Advances in Catalysis*. — **1993**. — Vol. 39. — P. 221–302.
- 346.** Асалиева Е.Ю. Фазовый состав, физико-химические и каталитические свойства кобальт-алюминий-цеолитных систем / Е.Ю. Асалиева, Л.В. Синева, Е.А. Жукова, В.З. Мордкович, Б.М. Булычев // *Известия Академии наук. Серия химическая*. — **2015**. — Т. 10. — С. 2371-2376.
- 347.** Bouchy C. Fischer-Tropsch Waxes Upgrading via Hydrocracking and Selective Hydroisomerization / C. Bouchy, G. Hastoy, E. Guillon, J.A. Martens // *Oil&Gas Science and Technology*. — **2009**. — Vol. 64. — № 1. — P. 91–112.
- 348.** Пуцма М.Л. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / М.Л. Пуцма, ред. Дж. Рабо — Москва: Мир. **1980**. — 506 с.
- 349.** Šimáček P. Fischer–Tropsch product as a co-feed for refinery hydrocracking unit / P. Šimáček, D. Kubicka, M. Pospíšil, V. Rubáš, L. Hora, G. Šebor // *Fuel*. — **2013**. — Vol. 105. — P. 432–439.
- 350.** Villegasa J.I. Isomerization of n-butane to isobutane over Pt-modified Beta and ZSM-5 zeolite catalysts: Catalyst deactivation and regeneration / J.I. Villegasa, N. Kumara, T. Heikkiläb, V.-P. Lehtob, T. Salmia, D.Yu. Murzin // *Chemical Engineering Journal*. — **2006**. — Vol. 120. — № 1–2. — P. 83–89.
- 351.** Anderson B.G. An attempt to predict the optimum zeolite-based catalyst for selective cracking of naphtha-range hydrocarbons to light olefins / B.G. Anderson, R.R. Schumacher, R. van Duren, A.P.

Singh, R.A. van Santen // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — **2002**. — Vol. 181. — № 1–2. — P. 291–301.

**352.** Fonseca N. Influence of acidity on the H-Y zeolite performance in n-decane catalytic cracking: evidence of a series/parallel mechanism / N. Fonseca, F. Lemos, S. Laforge, P. Magnoux // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. — **2010**. — Vol. 100. — P. 249–263.

**353.** Whitmore F.C. Mechanism of the Polymerization of Olefins by Acid Catalysts / F.C. Whitmore // *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*. — **1934**. — Vol. 26. — P. 94–95.

**354.** Rahimi N. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review / N. Rahimi, R. Karimzadeh // *Applied Catalysis A: General*. — **2011**. — Vol. 398. — № 1–2. — P. 1–17.

**355.** Михайлова О.А. Текстурные и структурные свойства природных и модифицированных дисперсных систем (полиминеральные цеолитово-кремнистые породы) / О.А. Михайлова, Т.З. Лыгина, В.А. Гревцев, Ф.Л. Аухадеев // *Структура и динамика молекулярных систем*. — **2007**. — С. 360–363.

**356.** Сапелкина Т.В. Влияние химического модифицирования на физико-химические свойства цеолитсодержащих пород / Т.В. Сапелкина, М.П. Куликова, Б.К. Кара-Сал // *Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных регионов Центральной Азии. Эколого-экономические проблемы природопользования*. — **2016**. — Т. 4. — С. 112–118.