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

На правах рукописи

Синева Лилия Вадимовна

КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША, СОДЕРЖАЩИЕ КОБАЛЬТ, ЦЕОЛИТ И ТЕПЛОПРОВОДЯЩУЮ ДОБАВКУ

02.00.13 — Нефтехимия

Научные консультанты: чл.-корр. РАН Лапидус Альберт Львович д.х.н. Мордкович Владимир Зальманович

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Москва — 2021

Содержание

1	Вве	дение	4
2	Лит	ературный обзор	5
	2.1	Синтез Фишера-Тропша — основная стадия технологии XTL	5
	2.1.1	Особенности синтеза Фишера-Тропша	8
	2.1.2	Обоснование необходимости разработки катализатора для прямого получения	
		жидких углеводородов	13
	2.2	Кобальтовые катализаторы синтеза Фишера-Тропша	14
	2.2.1	Общие сведения	14
	2.2.2	Основные направления разработок	16
	2.2.3	Со катализаторы СФТ на основе теплопроводящих добавок	17
	2.2.4	Цеолит-содержащие катализаторы СФТ	22
	2.3	Превращения углеводородов на цеолитах	37
	2.3.1	Общие сведения о цеолитах	37
	2.3.2	Некоторые свойства цеолитов	39
	2.3.3	Механизмы превращения углеводородов на цеолитах	54
	2.3.4	Реакции с участием углеводородов, катализируемые цеолитами	56
	2.3.5	Катализаторы для процессов переработки высокомолекулярных синтетических	67
2	Drug	углеводородов	02
3	Экс.	периментальная часть	08
	3.1	методики приготовления катализаторов на основе алюминиевого порошка	68
	3.1.1	Катализаторы смешения	68
	3.1.2	Пропиточные катализаторы	70
	3.2	Методики приготовления катализаторов на основе терморасширенного графита	73
	3.3	Методы исследования катализаторов	75
	3.3.1	Содержание металлического алюминия	75
	3.3.2	Сорбция азота	75
	3.3.3	Влагоемкость	76
	3.3.4	Термопрограммированное восстановление	77
	3.3.5	ТПД NH3	77
	3.3.6	Определение коэффициента теплопроводности	78
	3.3.7	Сканирующая электронная микроскопия	78
	3.3.8	Просвечивающая электронная микроскопия	78
	3.3.9	Рентгеновская томография	78
	3.3.10) Термический анализ	79
	3.4	Методики проведения синтеза	79
	3.4.1	Методика проведения синтеза Фишера-Тропша на лабораторном стенде	79

	3.4.2	Методика проведения синтеза Фишера-Тропша на опытном стенде81
	3.4.3	Методика исследования вторичных превращений синтетических жидких
		углеводородов
	3.5	Методики хроматографического анализа
	3.6	Основные показатели СФТ и превращений жидких углеводородов
4	Резу	льтаты и обсуждение
	4.1	Катализаторы смешения: влияние состава на каталитические свойства
	4.1.1	Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша90
	4.1.2	Влияние состава катализатора смешения на состав углеводородов С ₅₊ 97
	4.1.3	Влияние коэффициента теплопроводности гранул катализатора на показатели синтеза Фишера–Тропша101
	4.1.4	Влияние коэффициента теплопроводности гранул катализатора на состав углеводородов C5+106
	4.1.5	Влияние цеолита на деградацию металлического алюминия в условиях синтеза109
	4.2	Катализаторы смешения: влияние типа Н-цеолита110
	4.2.1	Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша112
	4.2.2	Влияние типа цеолита и объема пор катализатора смешения на состав углеводородов С ₅₊ 117
	4.2.3	Влияние кислотности цеолита в составе катализатора смешения на показатели синтеза Фишера–Тропша121
	4.2.4	Влияние кислотности цеолита в составе катализатора смешения на состав углеводородов С ₅₊
	4.3	Катализаторы смешения и пропиточные: влияние способа введения кобальта
	4.3.1	Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша130
	4.3.2	Влияние способа введения Со на состав углеводородов С5+134
	4.4	Оптимизация свойств пропиточного катализатора на основе металлического алюминия 138
	4.4.1	Влияние скорости экструзии при формовании носителя
	4.4.2	Влияние содержания цеолита146
	4.4.3	Влияние размера чешуек металлического алюминия
	4.4.4	Влияние формы частиц порошка металлического алюминия163
	4.4.5	Обобщенные данные по влиянию коэффициента связности на физико-химические и каталитические показатели
	4.5 на осно	Подготовка к масштабированию методики приготовления пропиточного катализатора ве металлического алюминия174
	4.5.1	Воспроизводимость лабораторной методики получения пропиточного катализатора 174
	4.5.2	Выбор пептизатора, безопасного для масштабирования производства Со катализатора на основе цеолита и металлического алюминия
	4.6	Сравнение каталитических свойств лабораторного и промышленного образцов
	катализ	атора Infra S1 на лабораторном стенде183

4.6.1	Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша	184
4.6.2	Влияние масштаба производства катализатора на состав жидких углеводородов	3.187
4.7	Влияние материала теплопроводящей добавки: терморасширенный графит как	
альтерн	атива алюминию	190
4.7.1	Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша	202
4.7.2	Влияние типа теплопроводящей добавки на состав жидких углеводородов	205
4.8	Влияние диаметра экструдатов	208
4.8.1	Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша	209
4.8.2	Влияние размера гранул катализатора на состав жидких углеводородов	212
4.9	Оптимизация свойств катализатора на основе терморасширенного графита	215
4.9.1	Влияние способа увеличения плотности слоя катализатора	215
4.9.2	Влияние содержания кобальта	226
4.10 катализ	Сравнение каталитических свойств лабораторного и промышленного образцов атора Infra S2 на лабораторном стенде	234
4.10.1	Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша	235
4.10.2	Влияние масштаба производства катализатора на состав жидких углеводородов	3.238
4.11 ИНФРА	Сравнение каталитических свойств промышленных катализаторов ИНФРА S1 и S2 в реакторной трубе промышленного размера	241
4.11.1	Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша	242
4.11.2	Сравнительный анализ состава жидких углеводородов, полученных в присутсти промышленных катализаторов ИНФРА S1 и ИНФРА S2	вии 248
4.12 присутс	Сравнительное исследование вторичных превращений жидких углеводородов в твии Со и Со-цеолитного катализаторов	251
4.12.1	Влияние состава катализатора на превращение синтетических жидких	
	углеводородов	252
4.12.2	Термогравиметрические и FTIR исследования	258
4.12.3	Механизм СФТ в присутствии Со-цеолитных катализаторов	261
5 Закл	ючение	264
6 Выв	оды	269
7 Спи	сок литературы	272
Приложен	ие 1. Основные сокращения и условные обозначения	306
Приложен	ие 2. Протоколы испытаний катализаторов в синтезе Фишера-Тропша	307
Приложен	ие 3. Технические условия на производство катализаторов	343
Катализ	атор ИНФРА S1	343
Катализ	атор ИНФРА S2	353

1 Введение

Необходимость экономии сырой нефти, проблемы энергетической безопасности и факторы, влияющие на окружающую среду, способствовали повышению внимания к альтернативным видам топлива. Углеводороды, полученные из смеси СО и H₂ (синтезом Фишера–Тропша), остаются одним из основных альтернативных источников сырья для производства высококачественных моторных топлив, экологические требования к которым непрерывно повышаются [1–2]. Состав углеводородных смесей, образующихся в синтезе Фишера–Тропша, зависит от свойств катализатора и условий синтеза [1–3]. Так, в присутствии кобальтовых катализаторов на основе традиционных оксидов алюминия, кремния или титана образуется широкий спектр углеводородов преимущественно линейного строения, в том числе высокомолекулярных. Для получения топливных фракций смесь углеводородов необходимо дополнительно переработать в довольно жестких условиях, обусловленных высокими температурой и давлением и требующих дополнительного расхода водорода.

Возможность снижения среднего молекулярного веса образующихся в условиях низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша продуктов является актуальной задачей, решение которой позволит сократить технологическую цепочку получения компонентов моторных топлив из СО и H₂ (синтез-газа) исключив энергозатратную стадию гидрокрекинга. Сочетание в катализаторе свойств металла, активного в гидрополимеризации монооксида углерода (например, кобальта), и кислотных центров цеолита, активных в крекинге и изомеризации, позволит получить необходимый набор продуктов уже на выходе из реактора синтеза Фишера–Тропша [4–6].

При разработке катализаторов синтеза жидких и твердых углеводородов из СО и Н2 необходимо учитывать основные проблемы синтеза Фишера–Тропша — высокую экзотермичность низкую производительность, что требует И создания новых многофункциональных каталитических систем, способных обеспечить интенсивный теплои массообмен как в гранулах катализатора, так и в каталитическом слое в целом [7–11]. Одним из способов, обеспечивающих отвод тепла процесса Фишера–Тропша, является ввод в состав каталитической системы теплопроводящих добавок, в частности, металлического алюминия [8, 10–12] или углеродных материалов [13]. Интенсивный массобмен на поверхности гранулы можно обеспечить, снижая диффузионные ограничения или средний молекулярный вес образующихся углеводородов. В первом случае необходима развитая система пор макро- и мезоразмеров, во втором — источник атомарного водорода или другая

4

дополнительная функция катализатора, обеспечиваемая, например, кислотностью Бренстеда.

Понимание и использование связи структура-производительность в каталитических материалах является важной задачей катализа как науки. Синтез Фишера–Тропша в присутствии кобальтовых катализаторов является примером сложной системы, которая очень чувствительна к температуре реакции, поэтому может работать только в узком технологическом режиме, при этом состав продуктов синтеза определяется многочисленными параметрами.

Таким образом, целью настоящей работы является создание гранулированных многофункциональных кобальтовых катализаторов для получения смеси жидких углеводородов низкотемпературным синтезом Фишера–Тропша, пригодных для масштабирования в промышленность и обладающих улучшенными свойствами для интенсификации тепло- и массобмена, использование которых позволит повысить производительность реактора со стационарным слоем.

2 Литературный обзор

2.1 Синтез Фишера–Тропша — основная стадия технологии XTL

Синтез углеводородов из СО и H₂ известный как синтез Фишера–Тропша гетерогенно-каталитический процесс, состоящий из сложной совокупности последовательных и параллельных превращений — является основной стадией семейства технологий XTL (X-to-liquid), отличающихся друг от друга видом используемого сырья, в качестве которого могут быть использованы:

- газ (природный, попутный нефтедобычи, сланцевый и т.д.) GTL (Gas-to-liquid);
- уголь и другие твердые горючие ископаемые CTL (Coal-to-liquid);
- биомасса BTL (Biomass-to-liquid).

Для развития этого семейства технологий существует целый ряд экономических и экологических предпосылок: 1) снижение объемов доступных месторождений минеральной нефти, 2) экономия ископаемого органического сырья, 3) необходимость утилизации попутного газа, добываемого вместе с нефтью, и газов нефтепереработки 4) разработка низкодебитных месторождений газа, 5) улучшение экологической обстановки в районах нефтедобычи и нефтеперерабатывающих предприятий, 6) повышение качества моторных топлив и т.п. Следовательно, все возрастающий интерес исследователей к получению компонентов синтетических топлив из углеродсодержащего сырья вполне обоснован и актуален.

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) — это стадия технологий XTL, определяющая аппаратурное оформление всей технологической цепочки: от состава исходного синтез-газа (содержит не менее 50 об.% смеси СО и H₂) до количества итераций, необходимых для получения товарных продуктов. Термодинамически из СО и H₂ могут образовываться углеводороды любого молекулярного веса, вида и строения, кроме ацетилена [2, 14]. Однако в СФТ образование продуктов протекает через большое количество независимых друг от друга последовательных и параллельных реакций, поэтому термодинамическую вероятность образования тех или иных продуктов можно оценить только приблизительно, исходя из их одновременного равновесия. Соотношение скоростей всех реакций зависит от условий проведения синтеза, например, с повышением температуры доля олефинов и альдегидов в продуктах синтеза увеличивается, а парафинов — уменьшается, тогда как способствует увеличению повышение лавления выхода высокомолекулярных углеводородов. В низкотемпературном СФТ доля разветвленных углеводородов с числом атомов углерода менее 14 мало зависит от углеродного числа и насыщенности водородом [15]. Из обогащенного водородом синтез-газа образуются главным образом парафины, а оксидом углерода — олефины и альдегиды, при чем увеличивается вероятность зауглероживания катализатора. В целом, термодинамическая вероятность образования продуктов СФТ снижается в ряду: метан > другие парафины > олефины > кислородсодержащие углеводороды. Вероятность образования нормальных парафинов уменьшается с увеличением длины цепи, а нормальных олефинов — увеличивается. При этом нельзя забывать, что реальное распределение продуктов СФТ заметно отличается от оцениваемого термодинамически, поскольку на него влияют как кинетика процесса, так и состав катализатора и условия синтеза.

Основные реакции СФТ описывают в соответствии с полимеризационным механизмом, в котором участвуют мономеры CH_x, образующиеся при гидрировании CO [16–18]:

 $nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$ $nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O.$

Основными побочными реакциями являются:

 $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ $2CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + CO_2.$ $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$ $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

6

По мнению большинства исследователей, вода — нежелательный продукт СФТ, поскольку в условиях синтеза окисление активного металла водой может привести к его взаимодействию с носителем, укрупнению кристаллитов и образованию неактивных в синтезе оксидов [19–22].

 CO_2 также является нежелательным продуктом СФТ, поскольку может приводить к ускорению дезактивации катализатора [23]. Однако более вероятно, что CO_2 в целом инертен по отношению к основным реакциям, но при содержании более 3 мол.% он будет снижать парциальное давление исходных компонентов и тем самым оказывать негативное влияние на синтез [24].

Таким образом, синтезом Фишера–Тропша можно получить смесь углеводородов или смесь углеводородов и кислородсодержащих соединений любого строения [1–4]. В низкотемпературном варианте СФТ (190–210°С, 2 МПа) на кобальтовых катализаторах образуются в основном высокомолекулярные углеводороды с числом атомов углерода более 19 (часто называемые восками). В высокотемпературном (~350°С, 3,5 МПа) на железных катализаторах — преимущественно ненасыщенные углеводороды и спирты. В настоящее время в промышленности реализованы только технологии, в которых на стадии СФТ образуются высокомолекулярные углеводороды (Shell, Sasol) и смесь низших олефинов и кислородсодержащих соединений (Sasol) [3, 25]. Первый из этих вариантов основан на технологической цепочке, в состав которой обязательно входит гидрокрекинг высокомолекулярных углеводородов. Для реализации этой стадии требуются жесткие условия (300–450°С, 2–20 МПа) и большой избыток водорода (соотношение H₂:сырье = $800-1500 \text{ м}^3/\text{м}^3$). Кроме того, катализаторы гидрокрекинга часто содержат благородные металлы.

В технологическом оформлении промышленно реализованного СФТ используются реакторы трех типов: с псевдоожиженном слоем катализатора (высокотемпературный процесс при 300–350°С), барботажный с суспендированном в жидкости катализатором и со стационарным слоем катализатора (оба — для низкотемпературного процесса при 190–260°С).

Низкотемпературный СФТ в присутствии цеолитсодержащих катализаторов бурно развивающееся направление технологий XTL, позволяющее получать жидкие углеводороды топливного назначения напрямую из СО и H₂, исключая стадию гидропереработки высокомолекулярных продуктов [8, 25–27]. Цеолиты широко используются во многих промышленных процессах переработки углеводородов, поэтому существует много литературы [28–29], посвященной изучению их активности в превращениях углеводородов при температурах, значительно превышающих характерные для низкотемпературного СФТ. Данные об активности цеолитов в диапазоне температур 170–260°С, характерных для эксплуатации Со катализаторов СФТ, незначительны и разрознены. Тем не менее известно [30–35], что состав жидких углеводородов, полученных из СО и H_2 в присутствии Со-цеолитных катализаторов, во многом зависит от свойств цеолита.

Таким образом, разработка новых многофункциональных катализаторов СФТ — актуальная область исследований, одной из целей которой является сочетание нескольких типов активных центров в одном катализаторе. Активные центры таких катализаторов могут располагаться как в пространственно различных местах, так и прилегать друг к другу. Изменяя расстояние между активными центрами можно управлять составом продуктов синтеза.

2.1.1 Особенности синтеза Фишера-Тропша

СФТ является хорошо отработанным процессом превращения синтез-газа в углеводороды, но многие фундаментальные вопросы остаются неясными из-за сложности реакции. Продукты синтеза Фишера-Тропша обычно следуют полимеризационному распределению Шульца-Флори-Андерсона [1-3, 14, 16], которое очень широкое и не позволяет повысить селективность образования каких-либо продуктов, например, бензиновой фракции или низших олефинов. Поэтому особое внимание научных исследований возможности управления селективностью, посвящено для ЭТОГО разрабатываются новые подходы и стратегии для селективного превращения синтез-газа в определенный диапазон углеводородов [36–38]. Вторичные реакции, зависящие от длины цепи, вызывают отклонения от распределения типа Шульца–Флори–Андерсона и, таким образом, могут быть использованы для улучшения селективности в отношении желаемого диапазона продуктов.

В общем виде механизм СФТ можно описать как многостадийный, состоящий из:

- 1. адсорбции реагентов на поверхности катализатора,
- 2. активации (образование промежуточных активных частиц),
- 3. роста углеводородной цепи,
- 4. обрыва цепи,
- 5. десорбции продуктов с поверхности катализатора.

Зарождение углеводородной цепи начинается с одновременной хемосорбции оксида углерода и водорода на поверхности катализатора [39]. Оксид углерода в этом случае соединяется углеродным атомом с металлом, вследствие чего ослабляется связь С–О и облегчается взаимодействие CO и H₂ с образованием первичного комплекса. На следующей стадии происходит дальнейшее ступенчатое присоединение поверхностного соединения, несущего один углеродный атом, и углеводородная цепочка удлиняется. 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 [40-43]. Последний не проявляет реакционной способности в условиях СФТ в присутствии традиционных Со катализаторов и не принимает участия во вторичных превращениях [39]. Однако α-олефины могут как частично гидрироваться, так и повторно включаться в рост цепи после реадсорбции [44– 45]. При повторной адсорбции олефинов возможность обрыва цепи в результате гидрирования уменьшается, вследствие чего увеличивается вероятность роста цепи и, следовательно, повышается отношение парафины/олефины. [24, 44-47]. Вероятность вторичных реакций с участием α-олефинов пропорциональна времени контакта и возрастает при увеличении числа атомов углерода в молекуле [42, 46]. Количества олефинов и парафинов в продуктах СФТ являются зависимыми и не могут быть изменены независимо. Это означает, что распределение продуктов определяется квазиреакционным или парожидкостным равновесием или их комбинацией [43].

Эти особенности механизма СФТ оправдывают большой интерес к использованию кислотных свойств цеолитов в кобальтовых катализаторах для получения компонентов моторных топлив из СО и H₂ уже на выходе из реактора СФТ. В литературе обсуждаются различные варианты таких бифункциональных (гибридных, композитных) катализаторов для оптимизации расположения кобальтсодержащих центров образования углеводородов и цеолитных центров их вторичных превращений. Наиболее часто предлагается 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.

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 H₂ [48]. Спилловер углеводородов и интермедиатов с металлических центров на цеолитные обуславливает их участие во вторичных превращениях, что может позволить снять ограничения, налагаемые распределением Шульца-Флори-Андерсона. Например, линейные парафины могут подвергаться крекингу и изомеризации с образованием олефинов, изоолефинов, парафинов и изопарафинов с меньшей длинной цепи. При этом 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 [49].

СФТ протекает в сложной трехфазной системе, в которой реагенты диффундируют из газовой фазы через жидкую пленку образующихся продуктов к активному центру на поверхности твердого катализатора, на котором происходит их адсорбция с последующим взаимодействием. Этим формируются высокие требования к тепломассопереносу [50–51]. Интенсификация этого процесса для использования его максимального потенциала возможна только в том случае, если при разработке новой каталитической системы учитывать свойства не только отдельной гранулы, но и катализаторного слоя в целом. Т.е. катализатор, разработанный для применения в сларри-реакторе, не будет работать в стационарном слое, по крайней мере, без дополнительной оптимизации формы гранулы и ее пористой системы, а гранулы, разработанные для трубчатого реактора с диметром труб 10 мм, не будут также эффективно работать в трубе диаметром 25 мм.

При этом нельзя забывать, что низкотемпературный СФТ является сильно экзотермическим процессом, в котором контроль температуры является критически важной проблемой. Энтальпии основной реакции составляет 165 кДж/мольсо, а молекулярномассовое распределение (MMP) продуктов синтеза чувствительно к температуре катализатора. Поэтому неэффективный контроль температуры приведет к смещению распределения в сторону более легких углеводородов, в первую очередь — метана, что крайне нежелательно. Соответственно, теплопроводность является одним из ключевых вопросов для создания высокоэффективного гранулированного катализатора СФТ. Теплопроводность гранул традиционных катализаторов на основе оксидов незначительна и составляет от 0,1 до 0,3 Вт/(м·К), что не может обеспечить интенсивный отвод тепла от активных центров, на которых протекает гидрополимеризация СО, и приводит к локальным перегревам и, как следствие, к спеканию частиц кобальта и усилению его взаимодействия с носителем, а, следовательно, к потере селективности и быстрой дезактивации катализатора [11, 52–53].

Для создания теплопроводящего катализаторного слоя чаще всего предлагают использовать структурированные катализаторы, например, металлические монолиты из алюминия или сплавов [10, 52, 54–56], металлические пены из алюминия или меди [11, 57–60] или углеродные материалы: нановолокна, войлок и т.п. [13, 61]. Такие решения позволили авторам повысить производительность и селективность катализаторов. Основным недостатком этих каталитических систем является сложность закрепления

катализатора на металлической структуре в случае использования монолитов и равномерное его распределение в ячейках пен. Кроме того, при покрытии монолита катализатором необходимо обеспечить оптимальную толщину слоя катализатора для снижения диффузионных ограничений [52]. А из-за высокой доли пустот в структуре пены появляется необходимость ее регулирования для достижения оптимального компромисса между объемной активностью катализатора и хорошими тепловыми характеристиками [58].



Рис. 1. Структура композита Co/Al₂O₃@Al с высокой теплопроводностью [62]

Гораздо реже теплопроводящий компонент вводят в состав гранулы. Так, в [12, 62] предлагают в качестве ядра композитного катализатора использовать порошок металлического алюминия, обработанный щелочью для увеличения удельной поверхности за счет образования оксида алюминия (рис. 1). На полученную структуру ядро-оболочка наносят оксид Со. Авторы подчеркивают, что благодаря

такому строению гранул в слое катализатора Co/Al₂O₃@Al поддерживается однородный градиент температуры, что способствует повышению селективности образования углеводородов C₅₊.

В [63] детально обсуждается влияние жидких продуктов на коэффициент эффективной теплопроводности и наличие корреляции между этим коэффициентом и вероятностью роста цепи. Кобальт наносили на SiO₂, TiO₂ и SiC, которые существенно различаются по собственной теплопроводности. Для каждого катализатора были проведены 4 группы экспериментов: 1) до восстановления; 2) после восстановления; 3) во время СФТ; 4) после СФТ. Коэффициенты эффективной теплопроводности рассчитывали на основе двумерных температурных профилей, полученных в результате экспериментов. Показано, что коэффициент эффективной теплопроводности в условиях реакции увеличивается в 2–3 раза по сравнению со остальными «холостыми» случаями.

Авторы [64] исследовали влияние больших количеств жидкости на показатели СФТ и гидрокрекинга в присутствии соответственно Co-Re/ γ -Al₂O₃ (20 мас.% Co, 0,5 мас.% Re, 3 мкм γ -Al₂O) и Pt-ZSM-5 (0,5 мас.% Pt, 1,5 мкм H-ZSM-5 с Si/Al=40). Размер частиц катализаторов составлял 50–100 мкм. Синтез проводили в микрореакторе при 225–255°C, H₂/CO = 1,6–2,0, скорости синтез-газа 6–12 г/($\Gamma_{\kappa a \tau \Phi T}$ ·ч) и 30 бар. Установлено, что

внутренняя диффузия в порах катализаторов, заполненных жидкими углеводородами, оказывает незначительное влияние на активность катализатора СФТ и не влияет на гидрокрекинг. Однако авторы отмечают возможное влияние градиента концентрации водорода в заполненных жидкостью порах, которая составляет 62% от внешней. Основной причиной снижения активности катализаторов СФТ, по мнению авторов, является ограничения во внешней диффузии, вызванные образованием агломератов жидкой фазы, превышающих размер частиц катализатора в 5 раз, а гидрокрекинга — образование каналов в таких агломератах, по которым газ продвигается без контакта с активными центрами катализатора.

Таким образом, очевидно, что массоперенос в гранулах катализатора, как и в слое катализатора, играет не менее важную, чем теплопроводность, роль, которую необходимо учитывать при разработки новых каталитических систем для СФТ. В частности, массоперенос оказывает значительное влияние на вероятность повторной реадсорбции олефинов-первичных продуктов СФТ и на отношение H₂/CO вблизи активных центров: первая увеличивается, приводя к повышению селективности образования тяжелых углеводородов, а второе, также увеличиваясь, приводит к росту скорости реакции [65–66]. Интенсифицировать массообмен можно, снижая длину диффузии в гранулах катализатора, что возможно при использовании катализаторов соге-shell (eggshell), в которых активный металл наносится только на внешнюю поверхность гранулы. Этого можно достигнуть, «защищая» внутренние поры носителя жидким наполнителем и жестким контролем за временем контакта между пропиточным раствором и носителем [67].

Интенсифицировать массообмен на поверхности гранул можно, *in situ* «очищая» поверхность катализатора от высокомолекулярных продуктов и промежуточных соединений. Так, в [68] обсуждается механизм «очищающего» действия «вторичного» водорода, который после диссоциативной адсорбции на платине перемещается на кобальт и способствует обогащению активной поверхности водородом, увеличивая вероятность гидрирования полупродуктов. Понятно, что при этом образуются более легкие продукты. Поэтому логично предположить, что в качестве инструмента для «очищения» поверхности *in situ* можно использовать цеолиты, активные в крекинге и гидрокрекинге высокомолекулярных углеводородов. При этом важно таким образом сформировать каталитическую систему, чтобы крекинг/гидрокрекинг не были чересчур глубокими и позволяли получать жидкие углеводороды, а не газообразные [27, 69–74].

Таким образом, основную проблему СФТ — экзотермичность и чувствительность к температуре реакции — можно решить, создавая в каталитической системе

теплопроводящую сеть и улучшенный массообмен. В присутствии стационарного слоя гранул таких многофункциональных катализаторов можно увеличивать нагрузку по синтезгазу и температуру синтеза, а, следовательно, и конверсию СО и производительность объема катализатора. При этом технологическая цепочка получения синтетических компонентов моторных топлива сократится на стадию гидрокрекинга, требующего высоких температур и давлений, большого количества водорода и благородных металлов в составе катализатора.

2.1.2 Обоснование необходимости разработки катализатора для прямого получения жидких углеводородов

Перспектива более широкого внедрения XTL связана с совершенствованием всех технологических стадий процесса, в частности с прямым получением синтетической нефти на выходе из реактора СФТ, минуя стадию гидрокрекинга, и с увеличением производительности этого процесса. Производительность СФТ, а точнее — объемная производительность катализатора, является одним из главных параметров, определяющих экономическую целесообразность технологии получения синтетического топлива в целом. Высокопроизводительный и селективный катализатор СФТ способен существенно улучшить экономические показатели технологии XTL и существенно уменьшить габариты реакторов, которые в настоящее время достигают высоты 30 м и диаметра 8 м.

Наиболее острыми проблемами, ограничивающими дальнейшее развитие технологий XTL, являются высокие удельные капитальные вложения и слишком широкий спектр продуктов. Цель современных разработок в этой области можно определить как создание технологии, открывающей новые промышленные приложения за счет простоты, компактности и радикального снижения удельных капиталовложений и операционных затрат. Для достижения этих целей разрабатываются новые высокопроизводительные структурированные катализаторы и микроканальные реакторы с интенсифицированным тепло- и массообменом. Изменения, вносимые в стадию СФТ, влекут за собой существенные перемены в других стадиях и общих энерготехнологических решениях. В целом направления работ в области развития технологий XTL и СФТ характеризуются общими признаками:

- кратное увеличение производительности катализаторов в промышленных условиях,

— возможность компактного модульного размещения заводов,

— упрощение технологической схемы за счет получения жидких углеводородов непосредственно в реакторе СФТ.

13

Привлекательным решением для повышения производительности компактных технологий XTL является одностадийное производство жидких углеводородов, не содержащих высокомолекулярных компонентов, из синтез-газа путем интеграции катализаторов СФТ и гидрокрекинга [27, 72–76].

Таким образом, основной задачей развития СФТ является создание высокопроизводительных многофункциональных катализаторов, способных выдерживать большие нагрузки по синтез-газу благодаря интенсивному тепло- и массообмену. Основными продуктами при этом должны быть жидкие углеводороды, не требующие крекирования для получения компонентов моторных топлив.

2.2 Кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша

2.2.1 Общие сведения

Синтез Фишера–Тропша протекает в присутствии металлов VIII группы, из которых промышленное применение нашли только кобальт и железо [1-4, 14, 16, 77]. Железные катализаторы проявляют высокую активность в интервале температур 200-350°С при давлении 2-3 МПа. Обычно железные катализаторы позволяют синтезировать смеси с большим содержанием олефинов, разветвленных парафинов и кислородсодержащих соединений. Плавленные железные катализаторы применяют в высокотемпературном СФТ в реакторах с псевдоожиженным слоем. Гидрирующая функция кобальтовых катализаторов выше, чем железных, в их присутствии образуются главным образом парафины линейного строения. Кроме того, температура синтеза в присутствии железных катализаторов обычно выше (240–350°С), чем в присутствии кобальтовых (190–260°С). 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 используют соотношение H₂/CO в среднем несколько ниже (не более 1,8), чем в присутствии кобальта (1,8–2,1). В присутствии Со катализаторов может протекать инициирование реакции роста углеводородной цепи олефинами, что приводит к увеличению количества разветвленных углеводородов [78–79]. Поэтому именно этот металл предпочтителен для получения смесей углеводородов топливного назначения.

В качестве структурных промоторов катализаторов СФТ обычно используют оксиды, такие как оксид алюминия, кремния, циркония, магния [80], тория, титана, кальция, бария, лантана [81], марганца [82], хрома, ванадия, молибдена, вольфрама, цинка [83], бора [84] и других [14, 85]. Они способствуют образованию развитой поверхности катализатора,

препятствуют рекристаллизации каталитически активной фазы, ее спеканию и сильному взаимодействию металл-носитель.

Энергетические промоторы (активирующие добавки) увеличивают скорость химической реакции и влияют на ее селективность. Такие свойства могут проявлять химически активные структурные промоторы. Энергетические промоторы (особенно щелочные металлы) значительно влияют и на структуру катализатора (поверхность, распределение пор). Щелочные промоторы чаще всего используют в составе железных катализаторов в высокотемпературном синтезе, направленном на получение широкого спектра химических продуктов [86]. Наиболее распространенными энергетическими промоторами кобальтовых катализаторов является рений [87] и некоторые металлы платиновой группы [88–89].

Немаловажную роль в формировании свойств катализатора играет носитель, поскольку его участие заключается не только в увеличении активной поверхности катализатора, то есть количества активных центров, но и их «качества», а именно — селективности [14, 16]. Необходимым требованием является стабильность в условиях синтеза. Катализаторы, используемые в псевдоожиженном слое и сларри-реакторах, должны также обладать устойчивостью к истиранию [90]. Для этого в носители вводят добавки оксида магния в носитель на основе оксида алюминия [91], оксидов алюминия и кремния в носитель на основе оксида титана [92] и т.п., используют особые приемы при приготовлении, например, сушка распылением [93] или использование смеси частиц различного размера при формовании [94]. В качестве носителей железных катализаторов используют чаще всего γ-оксид алюминия и оксид кремния [95]. Кобальтовых [96, 97] — еще и оксиды титана [98], циркония, цинка [99], а также шпинели [100] и смешанные оксиды [101].

В СФТ активны и скелетные катализаторы [102], т.е. кобальт и железо Ренея. Однако из-за стоимости и низкой удельной массовой производительности эти катализаторы не нашли большого применения, хотя в 90-х гг. интерес к ним увеличился, в частности, и изза попыток увеличить теплопроводность каталитического слоя [103–109].

Способы приготовления катализаторов СФТ не отличаются от обычно применяемых для приготовления гетерогенных каталитических систем: осаждение, смешение, пропитка (как правило, многостадийная) [14, 16, 110–111]. В реакторах с подвижным слоем катализатора используют железные сплавные катализаторы. Формование катализаторов или носителей может быть проведено любым известным способом: экструзией, окаткой, прессованием, жидкостной формовкой, прокаткой [14, 16]. Форма гранул также может быть также самой разнообразной: цилиндры, шарики, сферы, звездочки, кольца, полые цилиндры и т.д. Размер частиц катализаторов для стационарного слоя обычно составляет 2–5 мм, для движущегося — 30–150 мкм, для суспендированного в жидкости — 1–10 мкм.

2.2.2 Основные направления разработок

Селективными катализаторами получения углеводородов топливного назначения синтезом Фишера-Тропша справедливо считаются кобальтовые, поскольку в их присутствии практически не образуются кислородсодержащие и ароматические соединения. Разработкой кобальтовых катализаторов СФТ занимаются как крупнейшие нефте- и газоперерабатывающии компании, так и компании, специализирующиеся на изготовлении носителей и катализаторов (например, BASF [112–114], Johnson Matthey [115–117]). Исследования посвящены в основном Со катализаторам для процессов в стационарном (Shell [118–120]) и в суспендированном слое (Sasol [121–123], BP [124–126]). Как правило, каталитическая система кроме 12–30 мас.% активного металла содержит минимум один металлический промотор (Ru, Re, Pt, Rh, Pd) и минимум один оксидный (La, Zr, щелочные металлы), а также носитель [127–144]. В качестве носителя большинство разработчиков предпочитают использовать оксид алюминия [127–129, 133–135, 137, 140, 143] реже — оксиды кремния [131, 132, 136, 139], титана, цинка. Целью большинства разработок является повышение активности катализатора [130, 131] за счет введения нескольких промоторов, модифицирования носителя, варьирования условий промежуточных обработок и активации [131–133, 135–137, 143]. В некоторых случаях целью ставится повышение селективности, стабильности или вероятности роста углеводородной цепи [130, 131, 138, 140, 141]. Целевым продуктом практически в большинстве случаев являются тяжелые углеводороды для последующего гидрокрекинга с получением компонентов дизельного либо авиационного топлива. Это связано с тем, что в промышленности реализован только двухстадийный синтез Фишера–Тропша с получением восков, подвергаемых дальнейшей гидропереработке. Для увеличения вероятности роста углеводородной цепи в состав носителя вводят второй оксид (катализаторы на основе шпинелей, силикатов или смешанных оксидов) [128, 138, 140-142, 144]. Ряд работ посвящены регенерации катализаторов, улучшению их механических свойств. При этом активность катализатора, как правило, снижается по сравнению с исходной.

В результате проведенного сравнительного анализа активности описанных в литературе катализаторов СФТ [78–144] можно сделать следующие обобщения. Носители как промотированных, так и непромотированных кобальтовых катализаторов оказывают сильное влияние (особенно TiO₂) на селективность катализатора как в реакторе с

фиксированным слоем, так и в сларри-реакторе. Катализаторы на основе оксида алюминия обладают наибольшей производительностью по жидким углеводородам, а на основе TiO₂ — наименьшей. Промотирование Ru или Re значительно увеличивает активность катализаторов на основе Al₂O₃ и TiO₂. Оксид циркония аналогично влияет на активность катализаторов Co/SiO₂. В обоих случаях это чаще всего объясняется увеличением дисперсности кобальта. Кроме того, т.к. катализаторы Co/SiO₂ теряют активный кобальт изза образования невосстанавливаемого силиката Co в присутствии паров воды, что служит причиной дезактивации катализатора, добавление оксида циркония к носителю снижает образование силикатов. Аналогичную роль в случае катализаторов на основе Al₂O₃ играют добавки благородных металлов. Кроме того, ZrO₂ увеличивает скорость реакции Фишера–Тропша, не влияя на селективность процесса. Методы приготовления отличаются лишь деталями (использование коллоидного раствора, осаждение из органического комплекса, условиями промежуточных обработок и активации).

Из проведенного обзора катализаторов СФТ и направления работ по их усовершенствованию видно, что было сделано множество попыток разработать формулу высокоактивного катализатора, демонстрирующего в идеальных лабораторных условиях производительность 600 и даже 800 кг углеводородов C_{5+} с 1 м³ катализатора в час. Однако, как только такой катализатор формовали, убирали разбавляющую засыпку и прочие послабления, так производительность снижалась до обычных 90–100 кг $C_{5+}/(m^{3} \cdot u)$.

2.2.3 Со катализаторы СФТ на основе теплопроводящих добавок

Как уже говорилось выше (гл. 2.1.1) процесс получения углеводородов из CO и H₂ отличается экзотермичностью и чувствительностью к температуре реакции. Повышение температуры синтеза приводит к увеличению общей активности катализатора, однако селективность в отношении образования жидких и твердых углеводородов заметно снижается из-за значительного увеличения выхода побочных продуктов синтеза (метана, углеводородов C_2 – C_4 и CO₂). Для создания высокопроизводительного и селективного катализатора необходимы решения, позволяющие обеспечить устойчивость катализатора к перегревам и тем самым изотермичность реактора.

СФТ технологически может быть реализован в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора, с суспендированным катализатором в жидкой фазе в реакторе с перемешиванием и в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Реакторы с неподвижным слоем катализатора являются наиболее распространенными системами в области каталитических технологий. Такие реакторы представляют собой неоднородную систему, состоящую как минимум из двух фаз: твердых частиц катализатора и промежутков

между ними, по которым движется реакционная смесь в виде газа и/или жидкости. В реакторе одновременно протекают как химические превращения на поверхности катализатора, так и физические процессы: перенос реагирующих веществ и продуктов реакции в слое, передача тепла, движение потока газа и т. д.

В трубчатом реакторе отвод тепла осуществляется путем теплообмена реагирующей смеси с теплоносителем через стенку реактора. Катализатор загружается в трубки небольшого диаметра, в межтрубном пространстве циркулирует теплоноситель, например, пароводяная смесь под давлением. Большим преимуществом трубчатых реакторов являются хорошие условия отвода тепла от катализатора, так как отношение поверхности теплоотдачи к объёму катализатора значительно выше по сравнению с другими аппаратами.

Формированию оптимального распределения температур в слое катализатора способствует улучшение тепло- и массопереноса в каждой отдельной грануле катализатора. Каталитические гранулы имеют пористую внутреннюю структуру. Диффузионные ограничения в пористой частице оказывает существенное влияние на термостабильность пористой системы с внутренним тепловыделением. Каталитическая частица может потерять свою термическую стабильность в результате преобладания тепловыделения в объеме частиц над интенсивностью отвода тепла к продуктам синтеза в слое. В этом случае неконтролируемый нагрев частиц приведет к потере термостабильности всего реактора [145].

Очевидно, что процессы диффузионного сопротивления в порах частиц способствуют снижению скорости химических реакций и интенсивности тепловыделения [146]. Кроме того, диффузионное сопротивление внутри пористой частицы может инициировать колебательный режим со значительными амплитудами температуры и концентраций газообразных компонентов [145].

Использование катализаторов СФТ с высокой теплопроводностью позволяет интенсифицировать теплообмен в реакторе с неподвижным слоем. Так, в статье [57], в которой порошок (149–177 мкм) катализатора 15% Co/Al₂O₃ наносили на структуру, полученную спеканием медного волокна, показано, что градиент температур от центра слоя до стенок реактора диаметром 41 мм не превышал 6,4°C, что способствовало повышению селективности СФТ в образовании тяжелых углеводородов.

Наиболее популярным направлением в разработке каталитических систем, характеризующихся высокой теплопроводностью, является использование металлических монолитов [10, 52, 54–56] или пены [58–59, 147] в качестве подложки для нанесения активного в СФТ катализатора (рис. 2). Так, в работах [10, 52] на поверхность металлического алюминиевого монолита осаждали катализатор Co-Re/Al₂O₃, что позволило повысить выход углеводородов C_{5+} без значительного увеличения селективности по метану за счет увеличения температуры синтеза. А в работе [58] показано, что использование никелевой пены, покрытой катализатором Co/γ –Al₂O₃, приводило к повышению производительности по углеводородам C_{5+} за счет возможности повысить температуру синтеза без снижения селективности. Авторы [147] объясняют повышение селективности образования углеводородов C_{5+} , полученное в присутствии кобальтового катализатора, нанесенного на вспененный карбид кремния, высокой теплопроводностью носителя и наличием мезо- и макропористости.



Рис. 2. Металлические структуры для нанесения активных компонентов [147]: а — монолит, б — пена

Одним из недостатков таких систем является необходимость покрытия металлической подложки материалом, позволяющим «закрепить» и диспергировать активные компоненты, который легко повреждается в условиях синтеза, приводя к потере активной фазы. Это имеет особое значение, поскольку структурированные катализаторы сохраняют активность и селективность исходного порошкообразного катализатора только при условии, что толщина такого покрытия достаточно мала [54]. Кроме того, использование металлической пены требует дополнительной оптимизации доли пустот в ее структуре [59]. Другим недостатком является сложность загрузки структурированных катализаторов в реактор с неподвижным слоем.

Авторы [148], наоборот, считают одним из основных преимуществ использования металлических подложек для приготовления структурированных катализаторов возможность нанесения тонкого слоя катализатора с контролируемой толщиной. В работе было исследовано влияние структуры таких подложек — монолит, пена и микроканальные блоки с перпендикулярными каналами для реакции и теплоотвода, — на которые наносили порошкообразный катализатор 20%Co–0,5%Re/γ-Al₂O₃, на показатели СФТ. Показано, что на селективность образования метана в первую очередь влияет толщина слоя катализатора,

а именно снижение концентрации СО в порах катализатора по мере увеличения диффузионного расстояния.

Углеродные материалы, такие как нанотрубки, нановолокна, сферы, а также мезопористый углерод также часто предлагаются в качестве подложек для нанесения активных в СФТ компонентов благодаря своей высокой теплопроводности и относительно слабого взаимодействия металл-носитель [60, 61, 149–152]. Однако сложный метод получения таких материалов и их высокая стоимость препятствуют применению в промышленном масштабе. Так, в патенте [150] для получения высокоактивного, селективного и стабильного катализатора СФТ использую пористый графит или графеновые нанокапсулы, а активный металл располагается в порах или нанокапсулах. При этом увеличение конверсии СО сопровождается ростом выхода СО₂, который достигает 50%. А в патенте [151] в качестве носителя катализатора для проведения процессов в сларри-реакторе или в псевдоожижженом слое, в том числе СФТ, предлагают использовать углеродное фибриллярное образование, которое содержит множество углеродных фибрилл, состоящих из параллельно расположенных слоев из упорядоченных атомов углерода со структурой графита с внешним диаметром 3,5–75 нм и отношением длины к диаметру 5. Углеродное волокно в виде цилиндров длиной не более 3 мм и диаметром не более 20 мкм в качестве компонента кобальтового катализатора СФТ используют и в [152]. Показано, что благодаря улучшенной теплопроводности катализатора повышаются производительность и селективность образования целевых продуктов и снижается селективность образования метана.

Кроме разных видов углерода в качестве носителя кобальтового катализатора СФТ предлагается использовать сплавы металлов, например, MgAl [153] и металлы, например, алюминий.

Впервые порошок металлического алюминия в качестве носителя кобальтового катализатора СФТ был применен в ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН в лаборатории чл.-корр. А.Л. Лапидуса [154]. Кобальт наносили пропиткой мелкодисперсного порошка металлического алюминия водным раствором его нитрата. Катализатор прокаливали, активировали в токе водорода при 450–500°С и тестировали в СФТ при 160–210°С и атмосферном давлении в реакторе со стационарным слоем. Перед загрузкой порошковый катализатор смешивали с кварцем в объемном соотношении 1:3. Показано, что такой катализатор обладает повышенной термической проводимостью, благодаря которой достигается высокая селективность образования углеводородов C₅₊ (до 90%) и стабильность работы катализатора.

В составе композитных катализаторов СФТ металлический алюминий предлагают использовать в работах [12, 62]. Носитель Al₂O₃@Al для такого катализатора был приготовлен травлением порошка металлического Al с помощью NaOH с последующим промыванием и высушиванием на воздухе при 100°C в течение 10 ч и прокаливнием при 550° C в течение 6 ч. На полученный композит наносили кобальт. В некоторых случаях носитель Al₂O₃@Al модифицировали тетраэтоксисиланом для снижения степени взаимодействия Co-носитель. Методом лазерной вспышки установлено, что коэффициент теплопередачи композита Co/Al₂O₃@Al в 30 раз выше, чем у Co/Al₂O₃. Кроме того, было показано, что в слое катализатора Co/Al₂O₃@Al поддерживается равномерный радиальный градиент температуры даже без использования теплоносителя, что указывает на хорошую теплопроводность внутри реактора. При этом повышелась термическая устойчивость слоя катализатора. В результате авторы наблюдали повышение конверсии CO и селективности образования углеводородов C₅₊ и снижение — образования метана.

Следует отметить, что использование скелетного кобальта (кобальта Ренея) в качестве активного металла СФТ также может способствовать повышению тепловодности гранул катализатора на его основе благодаря наличию собственной теплопроводности [155]. Кроме того, такой прием может позволить снизить негативное влияние основного побочного продукта СФТ — воды — благодаря его структуре, исключающей взаимодействие с другими компонентами катализатора в условиях низкотемпературного СФТ, и отсутствию кластеров Со, способных агломерироваться. Активность кобальта Ренея в СФТ была установлена в 1934 году, н поскольку его удельная активность оказалась существенно ниже, чем железных катализаторов, применявшихся в то время в промышленности [156–157]. Кроме того, скелетные металлы пирофорны, что затрудняет их производство, транспортировку и хранение. Все эти недостатки снизили интерес к катализаторам на их основе. Однако по мере разработки новых методов получения исходных сплавов, их выщелачивания и пассивации, и оптимизации старых, интерес к скелетным металлам как катализаторам СФТ снова возрос [107, 158–161].

Не вызывает сомнения, что управление температурой является ключевой задачей для интенсификации СФТ в многотрубных реакторах с неподвижным слоем катализатора. Для этого разрабатываются различные приемы организации каталитического слоя и создаются новые катализаторы, обладающие высокой теплопроводностью. Все это позволяет проводить СФТ с большой тепловой и нагрузкой высокой конверсией СО, избегая перегревов как в гранулах, так и в слое катализатора [162]. Таким образом, производительность на объем реактора может быть повышена.

Однако повышение производительности слоя катализатора невозможно без интенсификации массообмена, которая может быть осуществлена, создавая дополнительную макро- и мезопористость, снижая длину диффузии за счет расположения активных кобальтовых центров только на внешней поверхности гранул или «очищая» поверхность катализатора от высокомолекулярных продуктов и промежуточных соединений *in situ*, например, добавляя платину для увеличения количества диссоциативно адсорбированного водорода или цеолит для создания центров крекинга (гл. 2.1.1).

2.2.4 Цеолит-содержащие катализаторы СФТ

Идея совмещения функций металла, активного в синтезе Фишера-Тропша, и цеолита, активного в превращениях углеводородов, в одной каталитической системе для того, чтобы уйти от широкого распределения продуктов в соответствии с моделью Шульца-Флори–Андерсона, возникла в середине 1970 годов, а последние 10 лет приобрела большую популярность [4, 23, 49, 163–168]. Катализаторы, совмещающие активные центры образования углеводородов из СО и H₂ и превращения углеводородов, называют «бифункциональными» или «гибридными». Соотношение продуктов синтеза, полученных в присутствии таких катализаторов, определяется относительными скоростями реакций на кислотных и металлических центрах. Для оптимизации расположения активных центров СФТ и превращений углеводородов можно использовать различные способы: физически смешивать катализаторы СФТ с цеолитами, капсулировать их в цеолитную оболочку или наносить на цеолит активный в СФТ металл. Менее популярным способом получения цеолит-содержащих катализаторов СФТ является формование цеолита и активного металла со связующим в композиты. В качестве активного в СФТ компонента можно использовать скелетный металл (металл Ренея) или металл, нанесенный на мелкодисперсный носитель — традиционный оксид. В таких системах активные центры цеолита более доступны для реадсорбции углеводородов-продуктов СФТ без снижения интенсивности массообмена, а, следовательно, и теплопередачи.

Следует отметить, что повышенное метанообразование (20–25 %), свойственное цеолитсодержащим катализаторам, не является поводом для отказа от бифункциональных катализаторов СФТ, поскольку при получении жидких углеводородов уже на выходе из реактора СФТ технология XTL сокращается на стадию гидропереработки продуктов, на которой образуются значительные количества метана и других газообразных углеводородов. А при создании цеолитсодержащего катализатора СФТ, обладающего высокой объемной производительностью (превышающей в 2–3 раза коммерчески

реализованные), высокая по сравнению с синтезом восков (5–9%) селективность образования метана не будет оказывать отрицательного влияния на экономику процесса.

Цеолиты широко используются во многих промышленных процессах переработки углеводородов [28, 169–171], поэтому существует много литературы, посвященной изучению их активности в превращениях углеводородов при температурах, значительно превышающих характерные для низкотемпературного СФТ. Данные об активности цеолитов в диапазоне температур 170–260°С, характерных для эксплуатации Со катализаторов, незначительны и разрознены. Тем не менее не вызывает сомнения, что состав синтетической нефти, полученной в присутствии цеолит-содержащих катализаторов, во многом зависит от свойств цеолита.

Первоначально влияние цеолитов на распределение продуктов СФТ связывали только с молекулярно-ситовым эффектом. Однако вскоре стало ясно, что основное влияние оказывают кислотные центры цеолитов, на которых происходят вторичные превращения углеводородов СФТ, как минимум, гидрокрекинг и/или изомеризация. Предполагается, что изомеризация олефинов — первичных продуктов синтеза углеводородов из СО и H₂ может протекать на кислотных центрах Бренстеда любой силы, а реакции олигомеризации, крекинга и спилловера водорода — на сильных кислотных центрах [168, 171]. Немаловажное значение имеет и доступность кислотных центров цеолитов для реадсорбции углеводородов [172–174].

2.2.4.1 Пропиточные катализаторы

Первые работы, связанные с использованием кобальт-цеолитных катализаторов в СФТ были посвящены главным образом увеличению выхода изопарафинов для повышения октанового числа углеводородов C₅–C₁₀. В нашей стране этой проблемой занимались в ИОХ РАН в лаборатории чл.-корр. А.Л. Лапидуса [4, 163, 165, 175–176]. Катализаторы готовили, как правило, соосаждением или пропиткой гранулированных цеолитов. Синтез проводили при атмосферном давлении в диапазоне 150–210°C. Выход изопарафинов C₅₊ при этом достигал 80%.

Пропиточные катализаторы вызывают наибольший интерес исследователей, поскольку активные центры двух типов в таких системах находятся в тесном контакте друг с другом, облегчая реадсорбциию продуктов синтеза и влияя на массообмен, а, следовательно, и на каталитические характеристики системы и состав продуктов синтеза [176].

В работе [177] были изучены структурные и химические свойства, а также поведение в СФТ катализаторов, полученных пропиткой цеолитов H-USY, H-Бета, H-Морденит и H-ZSM-5 с модулями 13, 7, 27 и 16, соответственно, и содержащих 10 мас. % Со. Рентгеноструктурный анализ показал, что характерные картины для каждой цеолитной структуры сохранялись после добавления металла. Средний размер частиц Со зависел от структуры цеолита и увеличивался в ряду: Co/H-Бета < Co/H-USY < Co/H-Mopденит < Co/H-ZSM-5. СФТ проводили в микрореакторах при 240°C и 10 бар; синтез-газ с соотношением $H_2/CO = 2$ подавали со скоростью 1287 ч⁻¹. Установлено, что активность всех катализаторов в СФТ выше полученной в присутствии катализатора 0,4% Ru–23,6% Co/Al₂O₃ и снижается с увеличением средних значений размера кристаллитов, причем при снижении конверсии CO увеличивается селективность образования метана. Кроме того, авторы делают предположение о том, что образование углеводородов с более длинной цепью связано с наличием трехмерной системы пор и вторичной пористости, которые делают каталитические центры более доступными.

Авторы [35] описывают технологию Chevron Gas Conversion Catalysis (GCC ^{тм}), основанную на использовании коммерчески жизнеспособного гибридного катализатора конверсии синтез-газа, содержащего как металл, активный Фишера–Тропша, так и цеолитный компонент (ZSM-5, ZSM-12) для получения жидких углеводородов из CO и H₂ без необходимости последующей гидрообработки при высоком давлении. СФТ проводили в широком диапазоне температур, давлений и состава синтез-газа (205–235°C, 0,5–3,0 МПа, H₂/CO = 1–2). Средний молекулярный вес углеводородов заметно снижался в присутствии цеолита ZSM-5, причем увеличивалась доля углеводородов C₁–C₄. В образовании дизельной фракции (C₉–C₁₉) более активен был катализатор на основе цеолита ZSM-12. Авторы подчеркивают, что в присутствии гибридных катализаторов образование спиртов из CO и H₂ не наблюдалось, вероятно, в результате их дегидратации на центрах цеолита.

Авторы [178] изучали поведение в СФТ катализаторов Co/HZSM-5 с различным содержанием кобальта для оптимизации условий синтеза с целью получения максимальной селективности в образовании углеводородов C₅₊. Синтез проводили при 2 МПа в реакторе с неподвижным слоем катализатора. В результате были определены следующие оптимальные условия: 11,6 мас.% Co, H₂/CO = 1,7, объемная скорость газа 1,1 ч⁻¹, 240°C. На основании полученных данных была предложена кинетическая модель СФТ, основанная на карбидном механизме.

В работах [179–180] изучали влияние цеолита ZSM-5 и его модуля (SiO₂/Al₂O₃ = 25, 50 и 80) на свойства Со–Ru катализаторов, приготовленных пропиткой. Со наносили на цеолиты, предварительно пропитанные полиэтиленгликолем для осаждения большей части частиц Co₃O₄ на внешней поверхности носителя, что способствовало повышению степени восстановления Со. Содержание Со составляло 11 мас.%, а Ru — 0,1; размер частиц

катализатора — 0,11–0,18 мм. СФТ проводили при 250°С и 2 МПа; синтез-газ с соотношением $H_2/CO = 2$ подавали со скоростью, обеспечивающей конверсию CO более 50%. Показано, что во время пропитки цеолитов с модулем 25 и 50 протекало деалюминирование цеолитов. При этом в каркасе цеолита образовывались дефекты, которые взаимодействовали с СоО, приводя к образованию электронодефицитных участков Co⁰. Такие участки, по мнению авторов, способствуют сильной адсорбции H_2 , что приводит к низкой активности в СФТ. Увеличение модуля цеолита до 80 позволило значительно снизить деалюминирование при приготовлении катализатора. Полученный катализатор отличался высокой активностью, но был низкоселективным в образовании углеводородов бензиновой фракции.

Авторы [181] предлагают повысить активность пропиточного катализатора Co/HZSM-5 в образовании углеводородов бензинового ряда промотированием Ru и Ni. CФТ проводили при 2 МПа, H₂/CO = 2 и скорости газа 1500 ч⁻¹. Конверсия CO возрастала в ряду Co/HZSM-5 < Ru–Co/HZSM-5 < Ni–Co/HZSM-5, причем в присутствии последнего была достигнута при температуре синтеза на 16°C ниже, чем в присутствии Ru–Co/HZSM-5. Полученные результаты объясняются увеличением степени восстановления Co и снижением силы кислотных центров при промотировании. Отмечается, что повысилась не только активность в образовании углеводородов бензинового ряда, но и доля изопарафинов.

В работе [182] для селективного получения углеводородов бензинового ряда из СО и H₂ пропиточный катализатор Co/ZSM-5 (Si/Al = 25) промотировали Ru, Pt и La. СФТ проводили в реакторе с неподвижным слоем при 240°C, 2,0 МПа и скорости газа = 3000 мл/ $r_{\kappa ar}$ /ч (H₂/CO = 2). Повышение активности и селективности катализатора, промотированного Pt, в образовании углеводородов бензинового ряда, как и в предыдущем исследовании, объясняется наличием слабых кислотных центров и высокой степенью восстановления Co, полученных благодаря большому объему пор с большим диаметром и малых размеров частиц Co.

Добавление цеолита ZSM-5 с модулем SiO₂/Al₂O₃ = 40 (Z5) к катализатору Co/SBA-15 (S15) привело к увеличению селективности образования углеводородов C₅–C₁₁ с 34 до 44% в синтезе при 240 °C, 2 МПа и скорости газа 1000 ч⁻¹ [183]. Авторы также отмечают хорошую каталитическую стабильность катализатора Co/(S15 + Z5), полученного пропиткой смеси SBA-15 и ZSM-5 (1:1), которую объясняют синергетическим эффектом гидрогенолиза и крекинга, которые подавляют образование кокса. Показано, что на катализаторах с SBA-15 в качестве носителя основным видом кобальта был Co₃O₄ с небольшим размером кристаллов и высокой дисперсностью, а с ZSM-5 — CoO с сильным взаимодействием с носителем и Co₃O₄ с большим размером частиц и низкой дисперсностью. Оптимальные соотношение Co²⁺/Co³⁺ и размер кристаллитов Co₃O₄ способствовали увеличению селективности образования углеводородов C₁₂–C₂₂ с 27 до 40%.

В [184] кобальт в количестве 7,5, 10, 15 и 20 мас. % наносили пропиткой на наноразмерный цеолит бета с модулем 50 (SiO₂/Al₂O₃). Все катализаторы были активны в СФТ в реакторе с неподвижным слоем. В отличие от кобальтовых катализаторов на основе цеолитов другого типа, катализаторы на основе цеолита бета были активны в изомеризации уже при 220°С ($P = 10 \text{ кг/см}^2$), что авторы связывают с малым размером кристаллитов цеолита. Установлена также зависимость активности катализаторов от размеров кристаллитов Со. Предполагается, что мелкодисперсные частицы кобальта сильно взаимодействуют с внешней поверхностью цеолита бета, вызывая частичное отравление кислотных центров и снижая долю изопарафинов. Катализаторы, которые содержат относительно большие металлические частицы с низкой поверхностью металла, менее активны в СФТ, но при этом кислотные центры цеолита являются относительно «свободными» для протекания реакций изомеризации. Таким образом, нанесенные катализаторы Со/бета являются бифункциональными: частицы металла и кислотные центры носителя совмещают в одном катализаторе функции конверсии синтез-газа и реакции изомеризации.

Распределение кобальта между внешней поверхностью и микропорами и кислотность крупнопористого цеолита ВЕА контролировали путем выбора последовательности процедур пропитки и ионного обмена [185]. Более высокая концентрация ионообменного кобальта наблюдалась в катализаторе, полученном ионным обменом Н-формы цеолита. Наличие Na⁺ вместо H⁺ в обменных позициях решетки цеолита способствовало осаждению кобальта на внешней поверхности (рис. 3). СФТ проводили при



Рис. 3. Расположение Со в Н-форме цеолита BEA (а) и Na-форме (b) [185]

20 бар, соотношении $H_2/CO = 2$ и скорости синтез-газа 66 л/(г_{кт}·ч). Авторы отметили, что более высокие скорости реакции наблюдались на катализаторах, которые не содержали ионов кобальта в решетке цеолита. Более того, низкая селективность по метану, высокая селективность по длинноцепочечным углеводородам и высокая доля изомеров были получены, когда частицы кобальта находятся на внешней поверхности цеолита, а кислотные центры — внутри микропор цеолита ВЕА.

Ранее эта группа ученых опубликовала результаты исследования влияния локализации Co, структуры И кислотности цеолита на производительность промотированных платиной бифункциональных катализаторов, содержащих ZSM-5, MOR и BEA, в процессе получения изопарафинов из CO и H₂ [186]. Катализаторы готовили двумя способами: пропиткой и смешением обычного катализатора СФТ (Co/SiO₂) с цеолитом. Показано, что увеличение размера пор и открытого характера структуры цеолита от ZSM-5 до ВЕА привело к увеличению доли Со, находящейся внутри пор катализаторов, полученных пропиткой. На каталитические свойства большое влияние оказывали кислотность цеолита, структура пор и распределение Со между порами и внешней поверхностью. Установлено, что селективность в образовании короткоцепочечных изопарафинов зависит главным образом от кислотности цеолита, а длинноцепочечных от стерических эффектов.

В качестве носителя Со катализатора СФТ с повышенной селективностью в отношении образования углеводородов бензинового ряда используют и менее распространенные цеолиты, например, канкринит (CAN) [187]. Выбор этого цеолита связан с его структурой: он характеризуется широкими одномерными каналами, что, по мнению авторов, облегчает диффузию первичных продуктов СФТ к кислотным центрам цеолита. Кроме того, наибольшая селективность образования целевых продуктов (78%) получена в присутствии катализатора на основе Na-формы канкринита, что объясняется наличием слабых кислотных центров.

Гидрирование СО при 1 ати, 220–280°С, $H_2/CO = 2$ и скорости газа 1200 ч⁻¹ в присутствии кобальтовых катализаторов на основе катионной формы цеолитов исследовано в [188]. Катализаторы были приготовлены пропиткой цеолитов NaA, NaX, NaY, KL и NaMordenite. С помощью термопрограммированного восстановления показано, что чем сильнее взаимодействие металл-цеолит, тем выше соотношение Co/H₂, а активность и селективность катализаторов зависят от комплекса факторов: структуры цеолита, отношения Si/Al и свойств катиона. Активность катализаторов в гидрировании CO снижалась в ряду: Co/KL > Co/NaX > Co/NaY > Co/NaMordenite > Co/NaA.

2.2.4.2 Катализаторы на основе мезопористых цеолитов

В работе [189] показано, что в присутствии катализатора 10%Co/HZSM-5 из CO и H₂ (220–240°C, 1,5 МПа, H₂/CO = 2) образуются углеводороды, молекулярно-массовое распределение которых не подчиняется модели Шульца–Флори–Андерсона. Авторы

установили, что для эффективного превращения углеводородов необходимо наличие в цеолите мезопор, чтобы снять диффузионные ограничения. Мезоструктуры были созданы в кристаллитах HZSM-5 последовательными обработками основанием и кислотой. Первая способствует образованию пор, которые размером и объемом близки к аморфному SiO₂, а вторая удаляет внерешеточный алюминий, все это приводит к увеличению активности катализатора СФТ. Модельные кислотно-катализируемые реакции и снижение дезактивации кислотных центров цеолита подтвердили, что гидрокрекинг первичных углеводородов СФТ в цеолите способствует повышению селективности образования углеводородов С $_5$ -С $_{11}$. С другой стороны, сильное взаимодействие Со–цеолит, обнаруженное с помощью ТПВ (термопрограммированного восстановления), приводит к стабилизации низкоординированных центров Со (по ИК-спектрам адсорбированного СО) и к более высокой селективности образования метана. Изучение превращений н-гексана на таком катализаторе позволило авторам предположить, что повышенное метанообразование связано с высокой активностью катализатора в реакциях гидрирования и гидрогенолиза на таких координационно ненасыщенных центрах Со.

Следует отметить, что последние 5 лет создание мезопор в структуре цеолита (и не только) в дополнение к микропорам — так называемой иерархической системы пор — стало одним из наиболее популярных направлений в разработке новых бифункциональных катализаторов СФТ. Так, в работе [190] при синтезе цеолита HZSM-5 был использован пропиленоксид для получения комбинированной микро- и мезопористой поверхности. Действительно, объем мезопор цеолита увеличился в 2,5 раза, при этом размер кристаллитов Co_3O_4 снизился с 16,1 до 12,7 нм, а кислотность — увеличилась с 2,02 до 2,26 ммоль/г. На цеолит пропиткой наносили 10 мас.% кобальта. Авторы полагают, что именно наличие мезопор способствовало увеличению конверсии CO (с 76 до 79%), селективности образования углеводородов C₅–C₁₁ (с 56,6 до 65,4) и соотношения изопарафин/н-парафин в углеводородах C₄₊ (с 0,5 до 0,82) в синтезе при 240°С и 1 МПа.

Влияние мезопор на дисперсность Со, структурные свойства цеолита ZSM-5, его кристалличность, плотность кислотных центров и поведение катализатора Co/ZSM-5 в СФТ было изучено в работе [191]. Присутствие мезопор повышало дисперсность частиц Со и кислотность цеолита, способствуя росту конверсии СО и изомеризации углеводородов СФТ. При этом сокращалось расстояние между активными центрами Со и цеолита. Однако авторы делают вывод, что мезопоры не снижают диффузионные ограничения и не способствуют интенсификации массообмена реагентов и промежуточных соединений во время СФТ.

Напротив, в статье [192] повышенная селективность в образовании разветвленных углеводородов, полученных в присутствии Со, на мезопористом цеолите ZSM-5 объясняется снижением диффузионных ограничений, способствующих транспорту изомеров и предотвращению их крекинга. Катализаторы были приготовлены с использованием углеродных нанотрубок в качестве матрицы при синтезе цеолита. Использование чистых углеродных нанотрубок привело лишь к незначительному увеличению мезопористости цеолита, а углеродных нанотрубок, пропитанных кобальтом, — резко изменило морфологию и структуру цеолита: объем мезопор такого цеолита увеличился в 3–4 раза. Катализаторы, приготовленные с использованием пропитанных кобальтом углеродных нанотрубок в качестве матриц, были в 5–8 раз более активными в СФТ по сравнению с катализаторами, приготовленными обычной пропиткой.

Авторы [193] также считают, что мезопористая структура иерархического ZSM-5, использованного для приготовления пропиточного Со катализатора СФТ, способствует интенсификации массообмена, что приводит к повышению активности в СФТ, снижению селективности образования метана и повышению — углеводородов C_5 – C_{20} , которая достигала 70%. А в работе [194] в качестве носителя для кобальтового катализатора СФТ предлагают использовать наногубку, состоящую из неупорядоченной сети нанослоев цеолита MFI толщиной 2,5 нм и имеющих узкое распределение мезопор с максимумом 4 нм. Частицы кобальта, нанесенные на такую структуру, характеризующуюся большим объемом мезопор (0,5 см³/г), также имели узкое распределение с максимумом 4 нм и были устойчивы к агломерации. Такой катализатор был селективен в образовании разветвленных углеводородов C_5 – C_{11} и характеризовался высокой стабильностью, что авторы объясняют коротким диффузионным расстоянием в тонких цеолитных каркасах.

В работе [195] в качестве носителя для приготовления Со катализатора СФТ предлагается использовать мезопористые H-ZSM-5-углеродные композиты, полученные осаждением пиролитического углерода на свежесинтезированный цеолит. Такой прием позволил увеличить активность катализатора в СФТ и селективность в образовании углеводородов C_5 – C_9 и снизить селективность в образовании углеводородов C_5 – C_9 и снизить селективность в образовании углеводородов C_1 – C_2 . Авторы это объясняют более слабым взаимодействием металл-носитель (по данным XPS), что приводит к более высокой степени восстановления Со. Кроме того, частичная дезактивация центров Бренстеда при осаждении пиролитического углерода позволяет управлять кислотностью цеолита, а, следовательно, и составом продуктов.

Авторы [196] исследовали возможность получения из синтез-газа углеводородов бензинового ряда с селективностью до 70% и соотношением изо-/н- = 2,3 в присутствии

кобальтовых наночастиц, нанесенных на мезопористый H-ZSM-5. На основании полученных результатов был сделан вывод, что кислотные центры Бренстеда катализируют гидрокрекинг/изомеризацию тяжелых углеводородов, образующихся на наночастицах Со, а мезопористость способствует подавлению образования легких углеводородов C₁–C₄. Кроме того, используя н-гексадекан в качестве модельного соединения, было установлено, что и кислотность, и мезопористость играют ключевую роль в контроле глубины протекания гидрокрекинга, способствуя повышению селективности образования углеводородов C₅–C₁₁.

В работе [197] было показано, что кобальтовый катализатор на основе мезопористого цеолита ZSM-5 с бимодальной структурой и средней кислотностью, был более селективен в образовании углеводородов C₅–C₁₈ при относительно низком метанообразовании по сравнению с Со, нанесенным на обычный ZSM-5. При этом заметно снижалась скорость деактивации катализатора.

В [198] последовательная обработка щелочью и кислотой была использована для получения мезопористого цеолита НҮ с модулем 3, на который затем наносили 10% Со. СФТ проводили в проточном реакторе с фиксированным слоем при 260°С и 1 МПа, используя синтез-газ с соотношением $H_2/CO = 2$. Интересно отметить, что в результате кислотно-щелочной обработки увеличение объема мезопор с 0,1 до 0,29 см³ происходило за счет потери кристалличности, которая снижалась со 100 до 48%. При этом бренстедовская кислотность, измеренная по пиридину ИК-спектроскопией, снижалась почти на порядок, а льюисовская — в 1,3 раза. Увеличивался только низкотемпературный пик, соответствующий льюисовской кислотности, и в некоторой степени — отношение центров Бренстеда/Льюиса. Все это привело к увеличению конверсии CO, селективности образования углеводородов C₅–C₁₁ и изопарафинов.

Авторы [199–200] считают, что селективность образования углеводородов дизельной фракции при низкой селективности метанообразования можно повысить, контролируя гидрогенолиз размером частиц кобальта в катализаторе на основе мезопористого цеолита Y. Цеолит Y был выбран благодаря более слабой кислотности, чем ZSM-5. Кобальт наносили пропиткой и инфильтрацией из расплава. СФТ проводили в присутствии катализаторов, содержащих 15 мас.% Со и цеолит Y в H- и Na-формах при 230°C, 2 МПа, соотношении H₂/CO = 1:1 и скорости газа 20 мл/мин в течение 12 ч. Наиболее селективным в образовании углеводородов C_{10} – C_{20} (60%) был катализатор на основе мезопористого цеолита NaY, полученный инфильтрацией из расплава и характеризующийся размерами кристаллитов Co = 8,4 нм и мезопор = 15 нм. Промотирование такого

катализатора Mn привело к повышению селективности образования углеводородов C₁₀–C₂₀ до 65%. Результаты подтверждаются данными модельной реакции гидрогенолиза гексадекана в присутствии полученных катализаторов в условиях, аналогичных СФТ.

Однако получение мезопор обработкой щелочью подходит не для всех структурных типов цеолитов. Так, в [201] мезопористый цеолит бета получали обработкой щелочью, однако условия такой обработки, используемые при получении мезопор в других структурных типах цеолитов, оказались чересчур жесткими для цеолита Н-бета и не позволили получить контролируемую мезопористость. Авторы делают вывод, что необходимым условием для успешного управления мезопористой структурой цеолита при помощи щелочной обработки является высокая стабильность каркаса.

Мезопористый цеолит бета в качестве носителя для пропиточного Со катализатора СФТ использовали в [202] для прямого синтеза изопарафинов из СО и H₂. Мезопоры формировали при получении цеолита кристаллизацией, сопровождаемой обработкой паром. Предполагается, что повышенная селективность в реакции изомеризации связана с наноразмерами кристаллов и иерархической микро-мезо-макропористой структурой цеолита бета, которая снижает диффузионные ограничения.

В [203] мезопористый цеолит бета получали гидротермальной обработкой при 140°С в течение 192 часов с последующим диспергированием в растворе цетилтриметиламмонийбромида при pH = 9,5. Полученный материал подвергался новой гидротермальной обработке при 140°С в течение 48 часов. 5 и 10 мас.% Со наносили пропиткой. Мезопористость носителя и увеличение количества Со привели к снижению удельной площади поверхности и образованию более крупных частиц оксида кобальта при низком взаимодействии с подложкой, которые легче восстанавливаются и проявляют высокую активность в СФТ. Авторы отметили, что при этом снижается соотношение олефин/парафин в продуктах реакции.

Несмотря на утверждение, что создать контролируемую мезопористость обработкой щелочью цеолита бета невозможно [201], в работе [204] полученные таким образом мезопористые цеолита бета в H- и Na-формах были использованы в качестве носителей Ru катализатора СФТ. Это способствовало снижению селективности образования метана и углеводородов C_{12+} , причем селективность образования углеводородов $C_{5-}C_{11}$ зависела от концентрации раствора NaOH, используемого для получения мезопористости.

Другие структурные типы цеолитов менее популярны у исследователей, занимающихся катализаторами СФТ. Так, в работах [205–206] в качестве носителя для Со катализатора предлагается использовать мезопористый цеолит ZSM-120. Катализатор на основе цеолита с модулем Si/Al = 80 был селективен в образовании углеводородов дизельной фракции. Авторы обнаружили, что щелочная обработка не только создает иерархическую структуру, но также может определять степень взаимодействия кобальтноситель. Предполагается, что при обработке цеолита щелочью происходит образование фазы α -SiO₂, которая способствует усилению взаимодействия кобальт-носитель. Это приводит к снижению активности катализатора в СФТ и увеличению селективности образования метана.

J. Вао и N. Tsubaki в работе [207] обсуждают достижения последнего десятилетия в разработке эффективных каталитических систем для СФТ. По их мнению, существуют два успешных примера таких разработок: бимодальный катализатор, содержащий мезопоры, и катализатор ядро-оболочка. Размер и количество мезопор бимодальных катализаторов можно успешно контролировать при приготовлении, например, варьируя концентрацию щелочи при обработке цеолитов. Экспериментальные исследования и математическое моделирование показали, что бимодальная структура пор может повысить активность СФТ за счет повышения скорости диффузии в больших порах и более высокой дисперсности частиц активного металла благодаря увеличению активной поверхности. Катализаторы ядро-оболочка получают нанесением цеолитной мембраны на поверхность предварительно сформированной каталитической гранулы. Катализаторы показывают отличные показатели в прямом синтезе изопарафинов из СО и H₂. При этом образование тяжелых углеводородов полностью подавляется.

2.2.4.3 Катализаторы ядро-оболочка

Публикации, посвященные разработке бифункциональных катализаторов СФТ на основе мезопористых цеолитов, были рассмотрены выше, поэтому остановимся на катализаторах типа ядро-оболочка.



Рис. 4. Этапы получения кластеров СО, капсулированных в мезопористом цеолите H-ZSM-5: a) SBA-15; b) Al-SBA-15 (SBA-15 допированный Al); c) MC (мезопористый углерод); d) Co/MC; e) Co/MC/H-ZSM-5; f) Co/MZ (после удаления теплаты) [208]

В [208] кобальтовые кластеры внутри каналов мезопористого получали цеолита H-ZSM-5 с мезопористого использованием углерода в качестве темплаты (рис. 4). Катализатор содержал 10 мас. % Со, а СФТ проводили при 260 °С, P =1 МПа и Н₂/СО = 2. Мезопоры H-ZSM-5, полученного цеолита обеспечивали таким способом,

высокую скорость диффузии реагентов скорость, а его кислотные центры — молекулярномассовое распределение продуктов, отличающееся от распределения ШФА, что приводило к повышению селективности образования изопарафинов. Однако конверсия СО при этом не превышала 25%.

Сферический кобальтовый катализатор со структурой агрегированных стержней был получен гидротермальным синтезом цеолита HZSM-5 на поверхности катализатора Co/SBA-15 [209]. Полученный катализатор представлял собой однородные по размеру цеолитные микросферы диаметром 0,5–1 мкм, состоящие из послойной структуры с шириной слоев 30–40 нм. Авторы полагают, что конверсия CO 79,6% и селективность образования изопарафинов 30,9% были достигнуты благодаря более легкому доступу к активным центрам в микропорах, расположенных в структуре из агрегированных наностержней с каналами мезопор, что обеспечивало более эффективный гидрокрекинг и изомеризацию первичных углеводородов.

В работе [34] этих же авторов капсулированные Со катализаторы для прямого получения изопарафинов из СО и H₂ предлагается получать либо ступенчатым гидротермальным синтезом, либо методом физической адгезии. В качестве ядра использовали катализатор 10%Co/SiO₂, а оболочки — цеолит H-ZSM-5. Оба катализатора были активны в одностадийном получении легких изопарафинов с высокой селективностью, однако авторы считают, что метод физической адгезии является более перспективным для масштабирования благодаря своей экономичности и надежности.

Авторы [210] также капсулировали катализатор Co/SiO₂ в оболочку из HZSM-5 гидротермальным синтезом для получения углеводородов бензинового ряда прямым СФТ. Полученный катализатор был более селективен в образовании углеводородов C₅–C₁₁, чем физическая смесь Co/SiO₂ и Co/HZSM-5, что объясняется расположением активных центров, быстрой диффузией и правильно сформированными кислотными центрами. Показано, что условия гидротермального синтеза оказывают влияние на каталитические показатели катализатора ядро-оболочка.

В работе [211] предложен другой способ получения наноструктурированного капсулированного кобальтового катализатора для совмещения функций катализаторов СФТ и гидропереработки углеводородов. Согласно этому способу мелкодисперсный Co₃O₄ заключают в оболочку из SiO₂, а уже сверху располагается цеолит ZSM-5. Полученная каталитическая система была активна в комбинированном процессе СФТ и крекинга, о чем свидетельствует переход от воскообразных к жидким продуктам.

33

В [212] катализатор типа ядро-оболочка на основе Co/SiO₂ и ZSM5 с соотношением Si/Al = 40 предлагается использовать для получения из CO и H₂ углеводородов C₅–C₂₂. Катализаторы готовили гидротермальным синтезом, варьируя отношение ZSM5/(Co/SiO₂). Показано, что кислотность и степень восстановления кобальта зависели от доли цеолита, которая определяла степень миграции оксидов кобальта с поверхности SiO₂ на поверхность ZSM5 и скорость реакции крекинга олефинов. Наиболее активным и селективным был катализатор, содержащий 25 мас.% ZSM5, который характеризовался меньшим размером кристаллитов кобальта и оптимальной концентрацией кислотных центров.

Авторы [213] предлагают в качестве ядра гибридного катализатора для синтеза изопарафинов бензинового ряда из CO и H_2 использовать Co-ZrO₂, на котором гидротермальным методом синтезирован цеолит H-ZSM-5. По сравнению с Co-ZrO₂ или физической смесью Co-ZrO₂ с H-ZSM-5 степень восстановления Co, а следовательно, и активность в CФT гибридного катализатора была заметно ниже из-за сильных взаимодействий кобальта с цеолитом и/или диоксидом циркония. Однако он



Рис. 5. СЭМ фотография поверхности катализатора Co@MOR/ZSM-5, полученного при кристаллизации в течение 72 ч [214]

характеризовался высокой селективностью образования изопарафинов бензинового ряда и относительно низкой селективностью образования метана. Кроме того. авторы отмечают, что гибридные катализаторы могут эффективно минимизировать накопление углеродистых отложений.

В работе [214] в качестве оболочки катализатора Co/SiO₂ использовали композитный цеолит MOR/ZSM-5, который был получен синтезом без растворителя (рис. 5). Идеальная

кристаллическая структура катализатора Co@MOR/ZSM-5, по мнению авторов, была получена при кристаллизации в течении 72 ч. Этот катализатор был наиболее селективен в образовании углеводородов бензинового ряда (72,3 %) в СФТ при 260°С, 1 МПа и соотношении $H_2/CO = 2$. Однако конверсия CO при этом составляла всего 33,4 %.

Авторы [215] предлагают промотировать палладием катализатор Co/SiO₂, капсулированный в цеолит HZSM5, для прямого получения изопарафинов C₅–C₁₁ из CO и H₂. Показано, что основными видами кобальта в катализаторе, промотированном Pd, был силикат кобальта, а в непромотированном катализаторе ядро-оболочка такого же состава — Co₃O₄. Было установлено, что Pd способствует восстановлению не только оксидов

кобальта, но и силиката кобальта. Благодаря этому капсульный катализатор, промотированный Pd, был более селективен в образовании изопарафинов C₅–C₁₁ с мольным отношением изопарафинов/н-парафинам до 1,03. Однако конверсия CO в присутствии этого катализатора не превышала 31 %.

Как видно из представленного материала цеолит HZSM-5 пользуется наибольшей популярностью у разработчиков кобальтовых катализаторов типа ядро-оболочка для прямого получения жидких углеводородов из СО и H₂. Однако можно найти и другие примеры. Так, в [216] высоко селективный катализатор СФТ представляющий собой гранулы Co/Al₂O₃, капсулированные в оболочке из цеолита H-β, полученного методом гидротермального синтеза. Для получения чистой и однородной оболочки из цеолита H-β авторы предварительно обрабатывали гранулы Co/Al₂O₃ горячим раствором ТЕАОН и ЕtOH. Молярное соотношение изопарафин/н-парафин продуктов, полученных в присутствии такого катализатора, было выше на 64% полученного в присутствии физической смеси Co/Al₂O₃ и цеолита H-β.

Таблица 1.	Изменение сод	держания Со	в катализаторах
Со/цеолит,	обработанных	HPW [217]	

VOMBODUT	[Co],	Адсорбция N ₂		Теор. объем
Композит	мас.%	$S_{BET, M^2/\Gamma}$	$V_{\rm mic}, c M^3/\Gamma$	Co_3O_4 , cm^3
Co/ZSM-5	17,5	281	0,1	
Co/ZSM-5- HPW	8,1	270	0,09	0,016
Co/MOR	18,2	347	0,15	
Co/MOR- HPW	10,3	334	0,13	0,023
Co/BEA	18,7	349	0,08	
Co/BEA- HPW	13,1	382	0,09	0,030

Другой подход к получению капсулированных катализаторов, которые не так однозначно относятся к типу ядро-оболочка, предложен в работе [217] и основан на новой методике синтеза

нанокомпозитных материалов, содержащих наночастицы металлов только в порах цеолита. Для получения таких

металл-цеолитных

композитов цеолиты ZSM-5, MOR и BEA сначала пропитывали нитратом Co, при этом частицы металла располагались как внутри пор цеолита, так и на внешней поверхности. Затем частицы оксида Co на внешней поверхности цеолита были селективно извлечены вольфрамофосфорной кислотой (HPW), молекулы которой не могут проникнуть в поры цеолита. Содержание кобальта в цеолите после экстракции с помощью HPW увеличивалось в ряду ZSM-5 < MOR < BEA, что коррелирует с увеличением доли оксида Co, расположенного в порах, по данным адсорбции N_2 (табл. 1). Таким образом, можно считать, что частицы кобальта, оставшиеся в нанокомпозитах после экстракции HPW, были в
основном расположены в порах цеолита. Использование таких композитов с наночастицами кобальта, капсулированными в порах цеолита, в СФТ привело к повышению селективности образования разветвленных углеводородов C_5-C_{12} с максимальным отношением изопарафины/н-парафины = 5,8. Однако конверсия СО при этом не превышала 22%.

Авторы работы [218] считают перспективным использование в качестве ядра капсульного катализатора скелетного кобальта, на котором выращена оболочка из цеолита HZSM-5. СФТ проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора (250°C, 2МПа и $H_2/CO = 2$). Активность капсулированного катализатора Co@HZSM-5 была ниже активности физической смеси Со Ренея и HZSM-5, однако селективность образования углеводородов C₅–C₁₁ достигала 79 %, а длинноцепочечные углеводороды полностью крекировались.

Таким образом, очевидно, что несмотря на очевидное преимущество в селективности образования углеводородов С5-С11, обогащенных изопарафинами, капсулированные катализаторы на данном этапе разработок не имеют перспективы промышленного применения из-за низкой степени превращения СО. Авторы [219] Co/H-ZSM-5 катализаторов Co/SiO_2 сравнили поведение пропиточных И с капсулированным катализатором H-ZSM-5/Co/SiO2 и физической смесью Co/SiO2 и H-ZSM-5 в синтезе углеводородов из СО и H₂. В присутствии пропиточного и капсулированного катализаторов углеводороды С₁₂₊ не образовывались. Однако из-за сильных транспортных затруднений при диффузии продуктов и исходных компонентов через цеолитную оболочку активность катализатора ядро-оболочка была низкой, поэтому авторы делают вывод, что для прямого синтеза углеводородов С₅-С₁₂, обогащенных изопарафинами, предпочтительнее пропиточный катализатор на основе мезопористого цеолита HZSM-5.

Кроме того, при сравнении каталитических показателей, полученных в присутствии пропиточного катализатора Fe/ZSM-5 с низкой кислотностью и физической смеси основного железа и ZSM-5, было установлено, что активность катализаторов в значительной степени зависит от способа приготовления катализатора, содержания железа и температуры реакции [220]. Селективность катализатора, приготовленного пропиткой, в образовании углеводородов C₅–C₁₁ была в 1,5 раза выше, чем физической смеси. При этом в первом случае высокомолекулярные продукты не образовывались, а во втором — их доля составляла 2 мас.%. Авторы также подчеркивают, что пропиточный катализатор работал без потери активности в течение 260 ч.

36

Следовательно, можно сделать вывод о перспективности разработок катализаторов на основе цеолитов для прямого СФТ, полученных пропиткой. Материал для пропитки может быть подготовлен с помощью широкого спектра обработок для создания оптимальных структурных и кислотных характеристик; методы формования, состав гранул носителя и методы нанесения активного металла также могут быть разными, однако в состав катализаторов обязательно должен входить цеолит.

2.3 Превращения углеводородов на цеолитах

Из вышеизложенного очевидно, что Со-цеолитные катализаторы СФТ являются бифункциональными: кобальт-содержащие центры катализируют образование углеводородов из СО и H₂, а кислотные центры цеолитов — дальнейшие превращения этих углеводородов. Следовательно, нельзя пренебречь вкладом продуктов кислотнокатализируемых реакций в состав продуктов СФТ, поэтому остановимся немного подробней на уникальных свойствах цеолитов.

2.3.1 Общие сведения о цеолитах

Цеолиты (микропористые молекулярные сита) относятся к синтетическим неорганическим материалам — пористым кристаллам, представляющим собой кристаллические водные алюмосиликаты, из которых обратимо удалена вода без разрушения кремнеалюмокислородного каркаса [221–223]. При этом в кристалле образуется регулярная пористая система, состоящая из полостей и каналов. Геометрия внутрикристаллических пор — полостей и каналов — определяет структуру кристаллов и свойства цеолитов, а, следовательно, и области их практического применения: адсорбционное разделение смесей, катализ, осушка газов, очистка, вакуумная техника. А возможность структурного и химического модифицирования цеолитов для регулирования химического состава кристаллов и геометрических параметров внутрикристаллических пор определяет их популярность для исследования природы адсорбционных взаимодействий, молекулярно-ситовых эффектов, механизмов каталитических реакций.

Химический состав цеолитов можно упрощенно описать формулой $M_{x/n}$. [(AlO₂)_x·(SiO₂)_y]·zH₂O, где M — катионы с валентностью n (чаще всего это Na⁺), z — число молекул воды, а отношение у/х может варьироваться от 1 (низкокремнеземные цеолиты A и X) до бесконечности (кристаллические силикалиты).

Основой структуры цеолитов является тетраэдр: ТО₄ — первичная структурная единица, где Т— атомы кремния или алюминия [223–224]. Угол связи О–Т–О в ней на 2–3 °C отличается от тетраэдрического (109°28'). Координационное число трехзарядного алюминия при этом равно четырем, поэтому алюмокислородному тетраэдру может быть

приписан общий единичный отрицательный заряд. Электронейтральность обеспечивают катионы, расположенные вблизи тетраэдра. Поскольку смежное расположение тетраэдров AlO₄ невозможно из-за электростатического отталкивания [225], атомарное отношение Si/Al в каркасе цеолита не может быть меньше единицы.

Основным элементом вторичной структуры цеолитов А, Х и Ү является усеченный кубом октаэдр — содалитовая ячейка или малая полость с внутренним диаметром 6,6 Å, которая имеет четырехчленные (свободный диаметр менее 1 A) и шестичленные кольца (около 2 Å) из Т-атомов. В вершинах многогранника расположены 24 Т-атома. Между ними расположены атомы кислорода. Соединение кубооктаэдров через четырехчленные призмы (диаметр полости 2,3 Å) из Т-атомов создает структуру цеолитов типа A, через шестичленные (3,6 Å) — типа FAU (X и Y). В центре призмы расположен катион. Соединение кубооктаэдров образует систему правильных больших полостей (ячеек) размером 12*12*12 Å (цеолиты A) и 24*24*24 Å (X и Y), соединяющихся каналами (восьмичленными диаметром ~4 Å в A и двенадцатичленными диаметром ~7 Å в X и Y). Для цеолитов типа MFI (пентасил) и BEA (Бета) основным элементом является фрагмент из пяти- и шестичленного колец, соединяющихся десяти- и двенадцатичленными кольцами каналов соответственно (табл. 2). Таким образом, в цеолитах формируется система одно-, двух- или трехмерных каналов. Входные окна в эти каналы (поры) — это кольца, образованные атомами Т.

Размеры пор могут отличаться в пределах одного и того же структурного типа, поскольку зависят от соотношения кремния и алюминия, типа катионов, адсорбции различных молекул [221–224]. При увеличении температуры атомы могут смещаться от положения равновесия на 0,1–0,2 Å.

Цеолит	Тип	Структура			Ячейка			
		Простр.	Кольца	Каналы	Объем, Å ³	Размер, Å	Тип	
Х, Ү	FAU	3d	12-6-4	7,4*7,4	14429	24*24*24	Кубическая	
А	LTA	3d	8-6-4	4,1*4,1	1693	12*12*12	Кубическая	
ZSM-5	MFI	3d	10-6-5-3	5,1*5,5; 5,3*5,6	5211	20*20*13	Орторомбическая	
Бета	BEA	3d	12-6-5-4	6,6*6,7; 5,6*5,6	4178	13*13*26	Тетрагональная	
Морденит	MOR	2d	12-8-5-4	6,5*7,0; 2,6*5,7	2827	18*20*8	Орторомбическая	
ZSM-23	MTT	1d	10-6-5	4,5*5,2	1318	22*11*5	Орторомбическая	
ZSM-12	MTW	1d	12-6-5-4	5,6*6,0	1536	25*5*24	Моноклинная	

Таблица 2. Структуры некоторых типов цеолитов [226]

Цеолиты можно классифицировать по различным критериям [227]. Ниже приведена наиболее распространенная классификация цеолитов по размеру входного окна:

1. мелкопористые (4 Å, образованы 8-членными кольцами);

2. среднепористые (5-6 Å, образованы 10-членными кольцами);

3. крупнопористые (7 Å, образованы 12-членными кольцами);

4. сверхкрупнопористые (>7 Å, образованы >12-членными кольцами).

Это приблизительная классификация, поскольку существуют цеолиты с порами, ограниченными одним и тем же числом тетраэдров, но отличающиеся своей формой, поэтому адсорбция одних и тех же молекул на них происходит по-разному.

Цеолиты можно классифицировать и по расположению каналов: существуют одномерные, двумерные и трехмерные пористые системы. Или как «гидрофобные» и «гидрофильные», или как «высококремнеземные», в которых отношение Si/Al > 10, «среднекремнеземные» (1,5 < Si/Al <10) и «низкокремнеземные» (Si/Al ~1). Низкокремнеземные цеолиты являются гидрофильными из-за наличия сильно отрицательно заряженного каркаса и высокой концентрации внерешеточных катионов. Высококремнеземные цеолиты являются гидрофобными, поскольку на их внутренней поверхности преобладают ковалентные мостиковые группы Si–O–Si [28].

2.3.2 Некоторые свойства цеолитов

<u>Термическая стабильность.</u> Цеолиты обычно синтезируют в натриевой форме, а декатионирование проводят по необходимости. 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 (деалюминировании) можно увеличить их термическую стабильность. Для этого чаще всего используют сильнокислые растворы, хелатообразующие агенты или обработку паром. Оптимальная степень удаления алюминия из структуры цеолита составляет 25–50%. Цеолиты с низким содержанием алюминия обладают более высокой стабильностью к воздействию водяного пара [221, 224].

При медленном нагревании цеолитов в вакууме или токе инертного газа в интервале температур 100–250°С происходит постепенная десорбция молекул воды, приводящая к потере массы цеолита. Дальнейшее повышение температуры приводит к перемещению катионов из адсорбционной полости внутрь малых полостей (внутрь содалитовой ячейки). Нагрев цеолитов до 700–1000 °С вызывает разрыв химических связей, уплотнение структуры и разрушение их кристаллической решетки [221].



Рис. 6. Кислотные центры цеолитов

Кислотность. На поверхности цеолита присутствуют ОН-группы, отвечающие за еще одно важное свойство цеолита — кислотность. В цеолитах имеются типа два кислотных центров, на которых могут протекать реакции: бренстедовские и 6). Первые льюисовские (рис. представляют собой протоны, связанные с каркасными атомами

кислорода. Дегидратация цеолитов при температуре выше 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 [222].

Как правило, силу кислотного центра и концентрацию кислотных групп оценивают с использованием осно́вных молекул [224, 228–229]. Невозмущенная группа ОН в цеолите характеризуется тремя видами полос поглощения в ИК-спектре. Так, полосы поглощения 3745 и 3666 см⁻¹ отвечают группам Si-OH и Al-OH соответственно. Эти гидроксильные группы расположены на границах кристалла цеолита или на поверхности некристаллического участка. Полосы поглощения, соответствующие группам Si(OH)Al, наблюдаются в диапазоне от 3650 до 3500 см⁻¹.

Бренстедовские кислотные центры образуются при дегидроксилировании цеолитов при термической обработке [230]. Наибольшая их концентрация в алюминий-обменных формах цеолитов FAU была получена при прокаливании при 150°C, а повышение температуры дегидратации приводило к рекомбинации гидроксильных групп, связанных с алюминием, и мостиковых OH-групп [231]. ИК-спектры адсорбированного пиридина и NH₃ в сочетании с (27) AI MAS NMR показали, что высокая каталитическая активность цеолитов MFI связана с тетраэдрически координированными внерешеточными атомами алюминия в непосредственной близости от сильных центров Бренстеда [232]. Однако обработка паром при температурах выше 450°C приводит к значительному снижению содержания Al в структуре и агломерации внерешеточных атомов. При этом заметно снижается кислотность Бренстеда, измеренная по адсорбции пиридина и инфракрасной спектроскопией [233]. Таким образом, кислотные свойства адсорбционных центров цеолитов объясняются тем, что координирующие атом алюминия молекула воды и мостиковая гидроксильная группа приобретают свойства иона гидроксония, что проявляется в образовании укороченных водородных связей таких адсорбционных центров с молекулами воды.

По мнению авторов [234], 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 взаимодействия протона мостиковой гидроксильной группы с более основной силанольной группой. При этом образуется один тип кислотных льюисовских центров: тригональные ионы Si⁴⁺. В работе [235] на основе квантовохимических расчетов сделан вывод о том, что такой гетеролитический механизм дегидроксилирования энергетически выгоднее, чем взаимодействие 2-х мостиковых ОНгрупп с образованием молекулы воды.

Льюисовские кислотные центры, образованные трехкоординированными атомами алюминия, являются более сильными, чем пентакоординированными [236]. Однако, по мнению большинства исследователей [237–244], каталитическую активность проявляют кислотные центры Бренстеда, причем их сила снижается в ряду HZSM-5 > HBeta > HMOR (Si/Al = 1) >> HY, построенном на основании сдвига частоты колебания мостиковых групп Si(OH)Al после адсорбции н-пентана.

Снижение доли алюминия в каркасе цеолита сопровождается образованием более сильных кислотных центров, связанных с гидроксильными группами [237, 245–247]. Кислотность этих гидроксильных групп тем выше, чем меньше плотность тетраэдров AlO₄ в каркасе цеолита. Соседние тетраэдры AlO₄ ослабляют кислотность связанных с ними OHгрупп, поэтому наиболее сильные бренстедовские 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 [234]. Таким образом, водород на поверхности цеолитов в условиях каталитических превращений характеризуется определенной подвижностью [229, 248]. В частности, это косвенно подтверждается способностью гидроксильных групп Si(OH)Al, расположенных в устьях пор узкопористого цеолита, взаимодействовать с крупными молекулами, например, кумолом или пиперидином.

<u>Адсорбционные свойства.</u> Адсорбция реагентов и продуктов взаимодействия является одним из ключевых этапов каталитических превращений, поскольку она

определяет способ взаимодействия молекул с цеолитом [221, 222, 249]. На линии насыщения плотность адсорбированных неполярных веществ меньше плотности нормальной жидкости [221]. Плотность адсорбата зависит от упаковки молекул в полости цеолита, которая определяется характеристическими размерами полости цеолита и адсорбированной молекулой и их конформациями. У полярных веществ существуют рыхлые ассоциаты (например, воды), поэтому плотность адсорбата в полостях цеолита будет определяться более сложными закономерностями.

Начальную теплоту адсорбции ΔΗ при малых степенях заполнения можно представить как сумму энергий нескольких видов взаимодействий [250]: энергии дисперсионного притяжения U_D, энергии отталкивания на малых расстояниях U_R, поляризационной энергии U_p, энергии взаимодействия электростатического поля цеолита с молекулами, обладающими постоянными дипольными или квадрупольными моментами U_{F-µ}, и U_{F-Q}:

 $\Delta H = U_D + U_R + U_p + U_{F-\mu} + U_{F-Q}.$

Дисперсионные взаимодействия на коротких расстояниях осуществляются во всех случаях, поляризация молекул в случае гетерополярного адсорбента, каким является цеолит, также присутствует, а наличие и величина вклада электростатических взаимодействий зависит от характеристик адсорбата и адсорбента.

Большинство цеолитов являются полярными адсорбентами [28, 221, 250]. Однако на некоторых высококремнеземных цеолитах, поверхность которых однородна и неполярна, адсорбция происходит в основном за счет дисперсионных сил. В отсутствие молекулярноситовых эффектов молекулы адсорбируются с силой, пропорциональной их молекулярной массе.

Как правило, молекулы, имеющие дипольный момент (вода, аммиак) или квадрупольный момент (CO₂, N₂), или π -связи (ароматические углеводороды) адсорбируются на цеолитах сильнее, чем неполярные. Адсорбция углеводородов на цеолитах усиливается в ряду: парафины < олефины < ароматические углеводороды. Молекулы адсорбатов взаимодействуют с цеолитами по неспецифическому механизму, если они неполярны, или смешанному неспецифическому–специфическому, если они заряжены.

Поскольку в СФТ роль цеолита в составе катализатора связана со вторичными превращениями углеводородов, образующихся из СО и H₂, необходимо понимание, как происходит их адсорбция на доступной поверхности цеолита.

<u>Адсорбция углеводородов.</u> При изучении адсорбции алканов на цеолитах было установлено три вида взаимодействий [251–255]: 1) с решеткой цеолита дисперсионными

ван-дер-ваальсовыми силами, 2) с кислотными центрами или катионами и 3) межмолекулярные взаимодействия адсорбированных молекул. Наиболее сильное взаимодействие — с решеткой цеолита [251]. Вклад межмолекулярного взаимодействия возрастает с увеличением степени покрытия. Несмотря на низкий вклад в теплоту адсорбции, направленные взаимодействия могут привести к поляризации сорбированных углеводородов [255].

Исследования адсорбции меченных этилена и пропилена на цеолите НУ было показано, что общее количество молекул этилена, адсорбированных цеолитом, на 30 % превышает число содержащихся в нем ОН-групп [256–257]. Предполагается, что в процессе адсорбции молекулы этилена взаимодействуют с протонами, принадлежащими доступным ОН-группам, причем при температурах выше 200°С одновременно протекают реакции изотопного обмена и полимеризации. При адсорбции пропилена было обнаружено, что даже при комнатной температуре часть молекул пропилена необратимо адсорбируется цеолитом, а дейтерированный пропилен вступает в H—D обмен с OH-группами цеолита. При более длительной адсорбции молекулы пропилена, хотя и с небольшой скоростью, подвергаются полимеризации, и последующая десорбция при 200°С приводит к появлению в газовой фазе изобутана, который, вероятно, образуется в результате протекания последовательных реакций полимеризации, изомеризации и крекинга. Такое различие в поведении двух олефинов объясняется тем, что образование вторичного изопропил-катиона происходит легче, чем первичного этил-катиона. Частично дегидроксилированный цеолит необратимо адсорбирует этилен при комнатной температуре, а при десорбции при 120°С выделяются изобутан и изобутен.

Авторы работы [251] показали, что теплота адсорбции остается постоянной вплоть до двух молекул гексана на один бренстедовский кислотный центр цеолита HMFI, а ее средняя величина составляет 82 кДж/моль. При более высоких заполнениях энтальпия снижалась. Такая же зависимость наблюдалась и для других н-парафинов. Энтальпия сорбции изопарафинов снижалась при заполнении более одной молекулы на один кислотный центр. Теплота адсорбции на H-форме мордента MOR была постоянна (69 кДж/моль) вплоть до степени заполнения 0,34 молекулы н-гексана на один кислотный центр Бренстеда. То есть только часть кислотных центров этого цеолита доступна для адсорбции н-гексана (9 кДж/моль на один атом углерода). По данным ИК-спектроскопии только кислотные центры цеолита HFAU, расположенные в α-полостях, доступны для адсорбции легких н-парафинов. Так как концентрация адсорбированных углеводородных молекул была сопоставима с количеством гидроксильных групп, авторы заключили, что нпарафины адсорбируются на H-формах цеолитов за счет образования слабых водородных связей с кислотными центрами Бренстеда. Молекулы изопарафинов из-за своих больших размеров не способны образовать адсорбционный комплекс из двух молекул на одном кислотном центре, поэтому сорбционная емкость цеолита HMFI по изопарафинам составляла только половину от найденного значения для н-парафинов. Теплоты сорбции изопарафинов резко снижались при заполнении выше одной молекулы на один кислотный центр, поэтому авторы предположили, что бо́льшая часть кислотных центров находится внутри решетки цеолита.

Изучение адсорбции молекул, не способных войти в поры цеолита, позволило предположить, что каталитически активные силанольные центры, а для некоторых цеолитов — и кислотные центры Льюиса, присутствуют и на внешней поверхности цеолитов [28, 258–259]. Так, в цеолите HMOR по крайней мере часть сильных кислотных центров Льюиса расположены на внешней поверхности цеолита.

С помощью физико-химических методов исследования, теоретических расчетов и математического моделирования установлено, что теплота адсорбции н-алканов на кислотных центрах цеолита линейно возрастает с ростом числа атомов углерода [260–264].

Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что теплота адсорбции возрастает с увеличением длины цепи углеводорода, причиной чего является боковое взаимодействие молекулы со стенками цеолита посредством дисперсионных сил [251, 265–269]. Авторы [269, 272–273] объясняют линейное соотношение между теплотой адсорбции и количеством углеродных атомов аддитивным характером дисперсионных сил, вызванных адсорбцией парафинов. Полученные результаты позволили Eder и Lercher [251] предположить, что именно структура молекулярных сит играет решающую роль в силе взаимодействия молекулы с их стенками.

	Теплота адсорбции, -ДН кДж/моль						
Тип цеолита	Пропан	н-Бутан	Игобутац	Н-	Изопентан	Н-	
			пзобуган	Пентан	Изопентан	Гексан	
HMFI (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	

Таблица 3. Теплота адсорбции н-алканов на некоторых типах цеолитов [251]

Водородные связи между углеводородом и кислотным центром Бренстеда способствуют снижению суммарной теплоты адсорбции [269]. Сила водородного связывания несколько возрастает с увеличением размера адсорбированного парафина, что

обусловлено повышением способности парафинов к поляризации с ростом числа атомов углерода в цепи.

Несмотря на большое количество данных по адсорбции парафинов на кислотных центрах цеолитов с низкой степенью заполнения, разброс экспериментальных данных составляет более 32 кДж/моль. Авторы [270] предположили, что это является следствием сравнения данных, полученных для цеолитов с различным отношением Si/Al. Они установили, что для цеолита ZSM-5 с модулем Si/Al = 15 теплота адсорбции при удлинении цепочки на группу –CH₂– составила 12,1 кДж/моль, а для Si/Al = 400 — 10,1 кДж/моль, то есть энтальпия адсорбции н-парафина уменьшается с уменьшением содержания Al в цеолите.

Сопоставив результаты каталитических и физико-химических исследований, авторы [240] сделали вывод, что различие в активности HMOR с модулем 5 и 11 связано не только с количеством активных бренстедовских центров, но и с их доступностью для адсорбции нпентана. К такому же выводу пришли авторы [271], которые установили, что в цеолите HY для адсорбции n-C₆H₁₄ доступно 70% кислотных центров, а мордените — 30%. С увеличением молекулярного веса н-алкана растет полярность молекулы и силы водородной связи с бренстедовским центром, но определяющей является структура цеолита (форма и размер пор), т.е. н-алкан образует с цеолитом комплекс (водородные + дисперсионные силы). Например, на одном кислотном центре ZSM-5 адсорбируется 2 молекулы н-алкана за счет бокового взаимодействия с кислородом решетки. В работе [253] взаимодействие различных частей молекулы адсорбированного углеводорода исследовали с помощью 13С MAS-ЯМР, которая показала образование частичного положительного заряда на вторичных и третичных атомах углерода. Такая поляризация может предшествовать образованию гидрида. Молекулярная вода блокирует сильные центры адсорбции на поверхности цеолита, однако приводит к повышению теплоты адсорбции и поляризации алканов.

<u>Роль воды в адсорбционной и каталитической активности цеолитов.</u> Использование цеолитов в качестве компонентов носителя или катализатора синтеза жидких углеводородов из СО и H₂, где вода является главным побочным продуктом, обуславливает необходимость учитывать особенности их взаимодействия с водой.

Молекулы воды способны образовывать ассоциаты и кластеры за счёт водородных связей и ориентационных, индукционных и дисперсионных сил, причем кластеры могут рассматриваться как самостоятельные образования, обладающие определенными свойствами. С точки зрения теории валентных связей связи в молекуле воды определяются взаимодействием валентных 2s- и 2p-электронов атома О с 1s-электронами атомов H.

Четыре из шести валентных электронов атома О, не участвующие в образовании ОН-связей, образуют две неподеленные электронные пары, которые дают возможность атому кислорода связываться с другими молекулами, проявляя электронно-донорные свойства. В случае адсорбции неподеленные электронные пары способны образовывать связь как с атомами поверхности, например, цеолита, так и с другими адсорбированными на поверхности молекулами [272–273].

Вода является участником многих каталитических превращений на цеолитах и оказывает заметное влияние на их активность. При адсорбции воды расстояния Si-Si уменьшаются, а расстояния Al-Al и Si-Al увеличиваются. Увеличивается и максимальное расстояние между атомами кислорода. При этом расстояния T-O меняются незначительно. Таким образом, после адсорбции воды шестичленное кольцо становится более симметричным, что приводит к увеличению диаметра входного отверстия, ведущего в малую полость цеолита.

В адсорбированном состоянии молекула воды искажается: расстояния О-H¹ и О-H² равны соответственно 0,980 Å и 0,962 Å вместо 0,95096 Å — и становится возможным источником протонной кислотности [274–275].

Вода может оказывать значительное влияние на химическую активность катионзамещенных цеолитов [276]. Авторами показано, что при умеренных температурах на цеолите Zn/ZSM-5 протекает реакция:

 $M^{n+}(H_2O) + [Si-O-Al]^{-1} \rightarrow MOH^{(n-1)+} + Si-O(H)-Al (где M - металл, n = 1-3),$

приводящая к образованию кислотных центров Бренстеда.

Активность цеолита может быть объяснена образованием акцепторных центров при дегидроксилировании, приводящем к уменьшению степени координирования атома алюминия в тетраэдрическом положении и образованию структурного дефекта. Сопоставление опытных и расчетных данных для взаимодействия 1–3 молекул типа RH с поверхностью цеолита позволяет утверждать, что вода, аммиак, этилен и метанол в поле акцепторного центра цеолита приобретают протонодонорные свойства, аналогичные свойствам мостиковых групп OH в водородных формах цеолита [277–278]. Присутствие нескольких молекул вблизи акцепторного центра приводит к образованию циклических и цепочечных ассоциатов. В спектрах ТПД аммиака присутствует низкотемпературный пик, который обычно относят к слабым кислотным центрам (~80 кДж/моль), который может быть связан с разрушением ассоциатов аммиака на льюисовских и бренстедовских центрах цеолита. В спектрах ТПД аммиака после предварительной обработки цеолита парами воды присутствует только один пик, и, поскольку теплота распада ассоциатов воды выше, чем аммиака, можно предположить, что вода вытесняет аммиак из внешней сферы ассоциатов.

Таким образом, вода, адсорбированная цеолитом, не является инертным заполнителем пор, а оказывает значительное влияние на адсорбционные и кислотные свойства цеолита.

<u>Адсорбция воды.</u> Адсорбция воды на катионированных цеолитах зависит в первую очередь от структуры цеолита. Так, вода адсобируется только в больших ячейках цеолита NaA за счет в основном ион-дипольных взаимодействий, а вклад водородных связей в энергию адсорбции предполагается незначительным [228, 279]. Адсорбция воды цеолитом NaX происходит и в малых и в больших ячейках: неподеленная пара электронов воды взаимодействует с катионом в большой полости, одновременно один из протонов образует водородную связь с ближайшим атомом кислорода решетки. Другой протон остается относительно свободным. Цеолитом NaY вода может адсорбироваться, располагаясь в кубооктаэдрических ячейках.

При адсорбции воды на катионированных щелочными металлами цеолитах типа Х первые молекулы всегда адсорбируются на нелокализованных катионах [280–282]. При заполнениях 15–20 молекул на элементарную ячейку часть ОН-групп молекул воды связаны водородными связями с атомами кислорода решетки через оба протона, а часть остается свободными. При заполнении выше 15–70 молекул на элементарную ячейку молекулы воды взаимодействуют не только с катионами, но и с атомами кислорода решетки, располагаясь между катионами и молекулами воды, адсорбированными раньше. При дальнейшем заполнении происходит перегруппировка ассоциатов со слабыми водородными связями с образованием новых энергетически более выгодных структур из молекул воды (колец или цепей).

Авторы [283] также наблюдали образование циклических гексамеров молекул воды, локализованных в окнах с 12 кольцами, которые стабилизированы водородными связями с атомами кислорода цеолитного каркаса.

На основе данных инфракрасной спектроскопии авторы [284] предположили, что молекулы H₂O адсорбируются на катионах щелочных металлов без бокового взаимодействия. Напротив, в работе [285] утверждается, что последующие адсорбированные молекулы воды не взаимодействуют непосредственно с катионами металлов, а образуют сферы вокруг адсорбированных ранее молекул H₂O.

В [286] методом позитронной спектроскопии было показано, что реальное распределение адсорбированных молекул воды в микропорах кристаллического цеолита

NaX существенно неоднородно, поскольку основная часть адсорбированных молекул воды находится в сольватных оболочках катионов Na⁺, а около 30% объема микропор остается свободной.

Поскольку заряд, поляризуемость и диамагнитная восприимчивость у катиона Ca^{2+} выше, чем у Na^+ , энергия взаимодействия молекул воды также должна быть выше [279]. Однако катионы Ca^{2+} обычно занимают более экранированные позиции, чем Na^+ , поэтому могут не участвовать в адсорбционных взаимодействиях. В цеолитах, катионированных кальцием, катионы Ca^{2+} в той или оной степени гидролизованы даже после дегидратации при высоких температурах, причем остаточные молекулы воды диссоциированы с образованием силанольных групп. Такие силанольные группы, сильно протонированные под влиянием соседних атомов алюминия, могут играть роль бренстедовских кислотных центров.

Для цеолитов типа Y не наблюдается заметной зависимости теплоты адсорбции воды от размера катиона щелочного металла [279]. Предполагается, что молекулы воды взаимодействуют в основном с атомами кислорода решетки цеолита и между собой [280]. Авторы [287] считают, что процесс адсорбции воды зависит от отношения Si/Al фожазита.

Молекулы воды, обладающие электродонорными свойствами, способны взаимодействовать с протонными кислотными центрами декатионированных цеолитов. Адсорбция воды в H-формах цеолитов лишь частично обратима и зависит от температуры предварительной обработки [229].

В работе [284] была изучена связь между адсорбцией воды цеолитами ZSM-5 в H- и катионированных щелочными металлами формах и количеством алюминия в решетке цеолитов. Взаимодействие 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, 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 на сильных кислотных центрах Бренстеда в виде кластеров, т.е. взаимодействие между молекулами воды сильнее, чем между второй молекулой воды и центром адсорбции (рис. 7). 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. Важно отметить, что при адсорбции трех молекул воды на один кислотный центр Бренстеда цеолита в H-форме образуется иона гидроксония (рис. 8).



Рис. 7. Структуры адсорбатов воды на поверхности HZSM-5 (a) NaZSM-5 (б)

Авторы [288] рассчитали количество энергии, необходимой для образования иона гидроксония (~20 кДж/моль), и предположили, что поскольку энергия гидратации выше для иона гидроксония, чем для молекулы воды, то адсорбция каждой последующей молекулы воды (не менее трех) стабилизирует структуру ионной пары.



Рис. 8. Схема образования иона гидроксония на цеолите

В работе [289] было установлено, что при адсорбции более чем одной молекулы воды на один атом алюминия в решетке цеолита НҮ происходит образование внерешёточных атомов алюминия в результате взаимодействия воды с бренстедовскими кислотными центрами цеолита. Авторы предполагают, что атом Al может выйти из каркаса цеолита для образования связи с водой лишь частично, удерживаясь в каркасе по крайней мере одной связью. При удалении воды атом Al возвращается на свое место, и кислотный центр Бренстеда восстанавливается. Таким образом, вода оказывает значительное влияние на формирование каталитически активной поверхности цеолита. Причем такое влияние минимально в цеолитах, катионированных щелочными металлами: вода только заполняет свободное пространство, удерживаясь вблизи катионов кулоновскими силами. На цеолитах, катионированных двух- и более валентными металлами, возможна диссоциация воды с образованием силанольных групп, которые могут играть роль бренстедовских кислотных центров и проявлять активность в превращениях, например, углеводородов. Вода, адсорбированная на цеолитах в H-форме, может приобретать протонодонорные свойства в поле акцепторного центра цеолита. Так, в [290–291] показано, что вода может активно участвовать в превращениях на поверхности цеолитов в H-форме даже неполярных углеводородов. На основании данных, полученных MAS NMR *in-situ*, предполагается, что это происходит за счет интенсификации транспорта протонов, которая требует близко расположенных кислотных центров. Таким образом, анализ реакционной способности цеолитов в водной среде, в которой протекает СФТ, должен учитывать возможное влияние воды.

По взаимодействию с водой цеолиты можно разделить на <u>гидрофильные</u> и <u>гидрофобные</u>. В работе [292] установлено, что граница гидрофобности/гидрофильности цеолитов проходит в области отношения Si/Al \approx 10. Связь между гидрофобностью и модулем цеолита объясняется тем, что количество щелочных или щелочноземельных металлов, которые могут быть замещены на H⁺, пропорционально количеству ионов Al³⁺ в решетке цеолита [293–294]. Таким образом, низкомодульные цеолиты относятся к гидрофильным и имеют сродство к полярным молекулам, а высококремнеземные — к гидрофобным и предпочитают адсорбировать углеводороды из их смесей с водой.

Однако такое отнесение является очень условным. В таблице 4 приведены литературные данные об адсорбционной емкости по воде цеолитов НҮ и HZSM-5. Низкую гидрофобность полностью деалюминированного бездефектного цеолита ZSM-5 (silicalite-1) авторы [294] объясняют чередующейся геометрией пор, т.е. чередованием сильно отрицательных и слабо положительных электростатических областей. При этом молекулы воды могут входить в поры цеолита через области с положительными зарядами. А низкую гидрофобность цеолита НҮ (CBV-780) авторы [295–297] объяснили наличием дефектов в структуре этого цеолита. Интересно также отметить, что из анализа данных [294–297] следует, что гидрофобность цеолита НҮ может изменяться без изменения модуля.

Цеолит	Модуль (Si/Al)	Адсорбционная емкость по воде, мг _{Н2О} /г _{цеолита}	Условия
HY (CBV-780, Zeolyst)	40	50	p/p ₀ =0,6; 25 °C.
HY (CBV-901, Zeolyst)	40	2,4	p/p ₀ =0,6; 21 °C
Silicalite-1	∞	47	p/p ₀ =0,6; комн.усл.
Деалюминированный ZSM-5	4330	22	p/p ₀ =0,6; 25 °C

Таблица 4. Адсорбционная емкость по воде цеолитов типа У и ZSM-5 [294–297]

В работе [298] показано, что увеличение модуля цеолита HZSM-5 с 13,5 до 504 привело к снижению его способности адсорбировать воду и повышению — толуол, при этом деалюминированный цеолит HBeta характеризовался низкой способностью адсорбировать воду, а его способность к адсорбции толуола не зависела от содержания Al. Авторы [299] также отметили, что эффективный коэффициент диффузии воды снижается с увеличением модуля цеолита HZSM-5.

Таким образом, очевидно, что количественное сравнение гидрофобности зависит от многих факторов, включая методику синтеза цеолита, условия его обработки и условия измерения сорбции. Качественно гидрофобность можно оценить, как отсутствие «сильной сорбции» с полярными соединениями, в частности, с водой.

По мнению авторов [294], реальные сорбенты можно рассматривать как в разной степени приближенные к идеальным, так как любые гидрофобные поверхности могут содержать гидрофильные места, образованные дефектами, случайными примесями или целенаправленно добавленными компонентами. В предложенном ими методе объем пор цеолитов, рассчитанный из сорбционной емкости по гексану, сравнивается с объемом пор, доступным для адсорбции воды, а степень гидрофобности рассчитывается, исходя из объема пор, незанятого водой при 0,96 мм.рт.ст. ($p/p_0 = 0,04$) — давлении, при котором гексан полностью сорбируется цеолитом. Полная емкость по воде составляла 183 мг/г цеолита ZSM-5, по гексану — 110 мг/г. Расчеты показали, что степень гидрофобности возрастала с 84 до 99% при увлечении модуля Si/Al с 37,5 до 4330. Однако этот способ расчета основан на измерении адсорбции отдельно воды и углеводорода и не учитывает их взаимного влияния, с которым нельзя не считаться при сравнительном анализе каталитических данных, полученных в присутствии Со-цеолитных катализаторов СФТ.

В 1991 году Weitkamp с сотрудниками предложил метод расчета конкурентной адсорбции углеводородов и воды на цеолитах, основанный на индексе гидрофобности [300]:

$$HI = \frac{X_{HC}}{X_{H2O}},$$

где X_{HC} — адсорбционная емкость цеолита по углеводороду (г/г), а X_{H2O} — адсорбционная емкость цеолита по воде (г/г).

При расчете индекса гидрофобности чаще всего используют адсорбционную емкость по толуолу [298, 301] или гексану [297]. Такой способ расчета, вероятно, наиболее приемлем для оценки гидрофобности цеолитов, входящих в состав катализаторов СФТ. Однако нельзя забывать, что он не учитывает физико-химические характеристики цеолита, такие как удельная поверхность, пористость, кислотность и стерические ограничения.

По мнению авторов [296], пористость цеолита оказывает значительное влияние на индекс гидрофобности: низкая способность цеолита HY с модулем Si/Al = 100 адсорбировать воду объясняется низким объемом мезопор (0,011 см³/г), а не высоким модулем. При этом адсорбционная способность по толуолу зависит только от суммарного объема пор цеолитов HY, тогда как при модуле Si/Al = 16–40 уменьшение адсорбционной емкости по воде и увеличение ее по толуолу пренебрежимо мало. Авторы [297] предположили, что вода адсорбируется на внешних гидроксильных центрах цеолита HY с образованием агломератов в виде больших кластеров, блокирующих вход в микропоры и не позволяющих другим молекулам достичь внутренних гидроксильных центров.

Стоит отметить, что в [298, 301] установили корреляцию между индексом гидрофобности и кислотностью Бренстеда для цеолитов HBeta (Si/Al = 12,5). В условиях неконкурентной адсорбции при 35°C на одном центре Бренстеда адсорбируется 13 молекул воды, а на остальных — 7. Благодаря этому индекс гидрофобности цеолита HBeta наибольший по сравнению с HY и HZSM-5, даже несмотря на то, что адсорбционная емкость по толуолу составляет всего 6,5 молекул (из них 0,5 на кислотный центр Бренстеда). Адсорбция воды на цеолитах Y происходит в основном в мезопорах, поэтому индекс гидрофобности этого цеолита мало зависит от кислотности Бренстеда. Несмотря на низкую способность цеолита HZSM-5 адсорбировать толуол из-за стерических ограничений, его индекс гидрофобности выше, чем цеолита HY с такими же кислотностью Бренстеда и модулем.

Авторы [275] установили, что количество молекул H₂O, провзаимодействовавших с кислотными центрами H-цеолитов, превышает количество атомов Al: цеолиты H-MFI и H-BEA, насыщенные парами воды при ~5 Торр, связывают по 4 молекулы H₂O на 1 атом Al, причем одна из них не удаляется простым откачиванием. Расчеты показали, что теплота адсорбции с нулевым покрытием (160 кДж/моль для обоих H-цеолитов) соответствует образованию комплекса H₂O-центр Льюиса, преобладающего на ранней стадии адсорбции. При этом первые молекулы H₂O, скоординированные с льюисовскими центрами Al (III), сильно поляризованы и обладают кислотной силой сравнимой с кислотной силой центров Бренстеда. Поскольку цеолиты H-MFI и H-BEA адсорбируют H₂O с образованием относительно стабильных аддуктов благодаря наличию дефектов в гидрофобном каркасе Si-O-Si, они были отнесены к гидрофильным (в противоположность [298, 301]). Кроме того, авторы сравнили теплоты адсорбции кристаллических и аморфных алюмосиликатов и обнаружили, что значительная часть энергии адсорбции расходуется, чтобы «вытащить» кислородный атом, связанный с Al, из аморфной матрицы, тогда как в цеолитах уже присутствуют кислотные центры, которые закреплены жесткостью каркаса.

Моделирование термодинамики гидратации силикалита-1 показало, что адсорбция воды при наличии энергетически слабых и сильных дефектов заметно отличается [302]. При увеличении количества дефектов наблюдается изменение поведения от «гидрофобного» до «гидрофильного». «Гидрофобная» полость, контактирующая с водой при комнатной температуре, будет сухой потому, что баланс между энергиями взаимодействия каркас-вода и вода-вода таков, что конденсация происходит выше условия насыщения p>p₀ (явление капиллярного испарения).

Каталитическая активность и стабильность цеолитов и катализаторов на их основе в ряде процессов зависят от их гидрофобности, повысить которую можно, например, модифицированием поверхности силанами [303–305]. Показано, что такую обработку можно проводить без значительного снижения количества кислотных центров. Так, модификация поверхности цеолита НҮ октадецилсиланом приводит к росту его каталитической активности при облагораживании биотоплива [304]. В [305] предлагается использовать поверхностно-модифицированные фожазиты как стабилизаторы водномасляных эмульсий и катализаторы алкилирования (например, цеолит USY в алкилировании м-крезола) Кроме того, показано, что такие гидрофобные цеолиты гораздо менее подвержены деградации в горячей воде, чем немодифицированные.

Гидрофобная обработка цеолитов морденит, HZSM-5 и HB способствует повышению активности композитного катализатора в гидрировании CO₂ благодаря тому, что дисилановые соединения покрывают поверхность цеолитов и закрывают микропоры [306]. Кроме того, авторы объясняют повышенную каталитическую активность цеолита HB, обработанного силанами, подавлением дезактивации сильных кислотных центров цеолита благодаря гидрофобной поверхности.

В работе [307], посвященной моделированию взаимодействия вода-цеолит, в качестве объекта исследования выбран силикалит как один из наиболее изученных

цеолитов с гидрофобной и органофильной селективностью, имеющий относительно крупные кристаллы, сочетающие механическую, термическую и химическую стабильность. Авторы подчеркивают, что термин «гидрофобные» подразумевает не столько отталкивание воды, сколько то, что взаимодействие молекул воды между собой намного больше, чем взаимодействие вода-цеолит. Экспериментально подтверждено, что заполнение микропор силикалита-1 органическими молекулами сопровождается повышением энергии адсорбции за счет дисперсионных сил.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что в системах, где присутствует цеолит и вода, нельзя пренебрегать возможностью их взаимодействия. Такой системой является синтез Фишера–Тропша, основным побочным продуктом которого является вода, в присутствии кобальтовых цеолит-содержащих катализаторов.

2.3.3 Механизмы превращения углеводородов на цеолитах

Наиболее часто для объяснения закономерностей превращений углеводородов на кислотных центрах цеолитов используют бимолекулярный механизм, или карбкатионный, протекающий через образование карбениевых и карбониевых ионов, впервые предложенный в 1934 году [308] и подробно описанный, например, в [309–311], и несколько реже — мономолекулярный, или протолитический, впервые опубликованный в 1984 году [312].

В работе [313] карбкатионный механизм превращений олефинов на кислотных центрах описан как цепной, состоящий из 3 стадий: инициирования, роста и обрыва. Инициирование включает в себя атаку исходной молекулы олефина на бренстедовский кислотный центр с образованием активных комплексов — карбкатионов. Рост цепи представляет собой перенос гидрид-иона от молекулы реагента к адсорбированному карбениевому иону. Обрыв — десорбцию карбениевого иона в виде олефина и восстановление первоначального активного центра. Авторы отмечают, что карбкатион может участвовать в дальнейших превращениях без скелетной изомеризации, а может образовывать разветвленный карбкатион. Теоретически карбениевые и карбониевые ионы могут быть интермедиатами в реакциях скелетной изомеризации, мономолекулярном крекинге парафинов, алкилировании, дегидрировании, олигомеризации. Для превращений парафинов на кислотных центрах цеолита по такому механизму необходимо присутствие хотя бы следов олефинов, чтобы образовать первый карбкатион. Однако инициирование может происходить при атаке протона бренстедовского центра связи С-С парафина с образованием поверхностного активного комплекса, т.е. по протолитическому или мономолекулярному механизму [312]. Придерживаясь этого механизма, ряд авторов [314– 316] считают, что в присутствии кислотных центров Льюиса — акцепторов электронов —

усиливается дегидрирование парафинов с образованием олефинов, а авторы [317–318] предполагают образование радикал-катиона на электронно-акцепторных центрах цеолита. По мнению авторов [319], механизм крекинга через образование пентакоординированного карбониевого иона объясняет не только рост цепи без участия первичного карбкатиона, но и высокий выход изопарафинов в крекинге парафинов.

Авторы [320], изучая изомеризацию и крекинг пентана, циклогексана и разветвленных насыщенных углеводородов C_5-C_6 на цеолитах, делают вывод, что для бимолекулярных реакций нужны более слабые кислотные центры, чем для изомеризации. Кроме того, для бимолекулярных реакций необходим индукционный период для наработки карбониевых ионов по мономолекулярному механизму. Авторы делают вывод, что селективная изомеризация пентана по мономолекулярному механизму происходит только в начальный период реакции, а индукционный период тем короче, чем более разветвленный алкан используется в качестве сырья. В [313] также обсуждается возможность «наработки» олефинов, необходимых для протекания превращений по бимолекулярному механизму, по мономолекулярному в начальный период реакции.

Таким образом, для превращений по бимолекулярному механизму характерно наличие индукционного периода, а по мономолекулярному — его отсутствие. Кроме того, авторы [321] считают, что для протекания протолитического крекинга характерны более высокие температуры, низкое парциальное давление сырья и низкие степени превращения. Авторы также полагают, что алканы могут быть активированы по обоим механизмам: и мономолекулярному, и бимолекулярному. Дополнительно делается предположение, что мономолекулярный механизм преобладает на цеолитах со средними порами (ZSM-5), высоким отношением Si/Al и сильными протонными центрами с низкой плотностью.

Основные продукты мономолекулярного крекинга — парафины, в том числе метан и этан, бимолекулярного — низкомолекулярные с преобладанием олефинов (метан, этан и этилен не образуются) [310, 322].

В работе [323] обсуждается возможность протекания крекинга н-гексана по бимолекулярному и олигомеризационному механизмам. Основное отличие олигомеризационного механизма — протекание реакций алкилирования олефинов друг другом, в результате чего образуются продукты с большим молекулярным весом, чем исходные. Кроме того, авторы полагают, что к деактивации катализатора приводит именно олигомеризационный механизм. Авторы [313, 324–325] также наблюдали протекание димеризации и олигомеризации через образование промежуточных карбениевых или алкил-карбениевых ионов.

Авторы [326] полагают, что превращения углеводородов на кислотных центрах цеолита начинаются с участием льюисовских центров, а продолжаются — на бренстедовских, благодаря чему катализ на цеолитах является бифункциональным. В работе обсуждается радикальный механизм превращений углеводородов на цеолитах, который происходит на электронно-акцепторных центрах и приводит к дегидрированию парафинов с образованием олефинов, превращающихся затем на бренстедовских центрах. Источником электронно-акцепторных центров могут быть дефекты кристаллической решетки цеолитов. Хотя для реакционной среды СФТ, обогащенной парами воды, существование льюисовских центров маловероятно.

Ряд авторов [308, 321–328] полагают, что моно- и бимолекулярные механизмы слишком упрощенные, а для более полного понимания механизма кислотнокатализируемых превращений углеводородов на цеолитах нельзя пренебрегать промежуточными комплексами, которые могут образовывать карбкатионы с поверхностью цеолита. Так, В.Б. Казанский [327] на основании квантово-химических расчетов делает вывод, что существуют интермедиаты — ковалентно-связанные алкоксиды или поверхностные эфиры, — которые образуются в результате частичного разрыва связи С–О или ее растягиванием. Это приводит к разделению зарядов и образованию переходного состояния алкильных фрагментов, подобных карбениевому иону. Однако авторы [329] считают, что реакции через карбкатионы энергетически более выгодны.

Таким образом, наиболее признанным механизмом крекинга в присутствии цеолитов в Н-форме, вероятно, следует считать механизм, в котором очень активным промежуточным продуктом является карбениевый ион, образующийся на бренстедовских центрах цеолита. В условиях СФТ олефин, способный инициировать бимолекулярные превращения на кислотных центрах цеолита, является первичным продуктом. Присоединив протон на сильном бренстедовском центре цеолита, он может образовать ион карбения, скелетной изомеризации, активный В реакциях миграции двойной связи, перераспределения водорода, алкилирования олефинов или других карбкатионов, олигомеризации. В результате этих реакций в составе продуктов синтеза увеличивается доля олефинов, изоолефинов, изопарафинов, а молекулярный вес продуктов снижается.

2.3.4 Реакции с участием углеводородов, катализируемые цеолитами

Кислотные центры цеолитов проявляют активность во многих превращениях углеводородов — олефинов, парафинов, ароматики и их смесей. Среди реакций, протекающих на кислотных центрах цеолитов, можно выделить перемещение двойной связи, изомеризацию, конденсацию, олигомеризацию, алкилирование, дезалкилирование, перераспределение водорода и крекинг [28, 171, 221, 224]. Соотношение между скоростями этих реакций зависит от условий процесса, строения молекулы углеводорода и структуры цеолита. Сложилось устойчивое мнение, что немаловажную роль в активности цеолитов играет доступность кислотных центров для адсорбции углеводородов, причем во многих исследованиях показано, что этот параметр важнее силы кислотных центров.

Авторы [330] предлагают в качестве носителя высоко активного, селективного и стабильного катализатора изомеризации н-гексана использовать морденит, обладающий большим объемом микропор, трехмерными супермикропорами (d ~ 7,5 Å) и хорошей доступностью кислотных центров, который получают одновременной экстракцией Si и Al при щелочно-кислотной обработке. Одновременное извлечение Si и Al позволяет формировать более развитую сверхмикропористую структуру и сохранять отношение Si/Al. Катализатор содержал 1,5% Pt, нанесенной пропиткой, а гидроизомеризацию проводили при 125–325°C. Показано, что выход 3-метилпентана в присутствии такого катализатора при 225°C достигал 46%.

В [331] изучали связь между локальным расположением активных центров и скоростью скелетной изомеризации н-гексана в присутствии катализатора Pt/H-BEA. Показано, что высокая плотность не взаимодействующих, но близко расположенных гидроксильных групп, обладающих сильной кислотностью, значительно снижает активационный барьер реакции изомеризации н-гексана. При этом скорость реакции увеличивается в 6 раз. Позже этими же авторами было установлено [332], что изомеризация н-гексана в присутствии цеолитов ZSM-5, MOR, BEA и Y с регулярной микропористостью или хорошо развитой мезопористостью контролируется одновременным взаимодействием реагента с центром Бренстеда и внутренними стенками цеолитных каналов, независимо от мезопористости. В работе [333] также была установлена связь между активностью алюмофосфатных цеолитов в гидроизомеризации н-гептана и диффузией в порах, которую контролировали изменением размера и формы кристаллов цеолита.

В [334] платину наносили на цеолиты MFI с различным размером кристаллов (2–300 нм) ионным обменом и пропиткой. Показано, что уменьшение длины диффузии приводит к повышению селективности изомеризации н-гептана, снижая вероятность крекирования, независимо от способа введения Pt.

Авторы [335–336] создавали мезопористую структуру, нанося на микропористый цеолит У мезопористый МСМ-41, в некоторых дополнительно используя щелочную обработку исходного цеолита. По сравнению с катализатором Pt/Y катализаторы с двухпористой структурой были более селективными в образовании моноразветвленных

изомеров из н-декана и н-додекана при 270°С, что было объяснено оптимальным соотношением металлических и кислотных центров и снижением диффузионных ограничений. Кроме того, показано, степень изомеризации зависела от расстояния между частицами Pt, причем сокращение этого расстояния способствовало подавлению вторичных реакций крекинга и множественного разветвления.

В работе [337] наблюдали увеличение селективности образования моно- и многоразветвленных углеводородов в гидроизомеризации н-декана при 270°С на Pdсодержащем катализаторе на основе цеолита ZSM-22, характеризующемся наноразмерами кристаллитов и пониженной кислотностью Бренстеда. А авторы [338] показали, что наиболее селективным в гидроизомеризации н-додекана при 280°С был катализатор Pt/HZSM-48, благодаря средней кислотности и среднему размеру пор цеолита HZSM-48 по сравнению с цеолитами HZSM-5, НҮ и SAPO-11. В [339] предлагается повысить селективность катализатора Pt/SAPO-11 в гидроизомеризации н-додекана, создавая вторичную мезопористость для облегчения диффузии углеводородов и подавляя образование внешних кислотных центров. Для получения мезопористости во время синтеза SAPO-11 в гель добавляли диспергированную аморфную сажу, при этом снижалось и количество центров Бренстеда на внешней поверхности цеолита.

Авторы [340] изучали влияние кислотности цеолита Y, которую варьировали изменением модуля и катионированием, на гидроизомеризацию н-додекана в присутствии катализаторов Pt/Y. Показано, что конверсия н-додекана снижалась с повышением модуля, а селективность реакций изомеризации — увеличивалась. Кроме того, активность низкомодульного цеолита увеличивалась при его обработке щелочью.

В работе [341] показано, что частичный обмен ионами натрия протонных центров цеолита НВЕА приводит к снижению активности катализатора Pt/Na-HBEA в гидроизомеризации н-гексадекана при 220°С и 30 бар, но при этом значительно увеличивается селективность процесса за счет подавления крекинга. Полученные результаты объясняются снижением протонной кислотности при ионном обмене.

В работе [342] проводили гидрокрекинг н-гексадекана в присутствии Pt-содержащих катализаторов на основе цеолитов MFI в условиях конкурентной адсорбции воды при 225–245°С и 20 бар (оптимальное отношение $H_2O/n-C_{16} = 0,8$). Показано, что при этом снижается доля продуктов вторичного крекинга и изомеризации, поскольку вода способствует десорбции продуктов первичного крекинга. Отмечается, что этот эффект наблюдали только в присутствии Pt и только в присутствии цеолита MFI: введение палладия привело к противоположному эффекту, а цеолит HY был практически не чувствителен к присутствию

воды в зоне реакции. Снижение скорости вторичных превращений продуктов крекинга нгексадекана авторы объясняют конкурентной адсорбцией воды на кислотных центрах цеолита. Объяснения различного поведения Pt- и Pd-содержащих катализаторов не приводится.

Авторы [343] обрабатывали цеолит HZSM-5 водяным паром с давлением менее 0,2 бар для создания сильных кислотных центров Бренстеда. Предполагается, что при таком мягком пропаривании внерешеточный алюминий повышает кислотность Бренстеда. При этом увеличивалась активность цеолита в крекинге гексана при 500°С, причем, по мнению авторов, реакция протекает по мономолекулярному механизму.

В работе [344] крекинг н-декана, выбранного как модельный углеводород для изучения каталитического крекинга продуктов СФТ, проводили при 350°С в присутствии цеолитов НҮ с различным отношением Si/Al и, следовательно, с различной кислотностью. Было отмечено, что каталитическая активность не уменьшается постепенно с длительностью синтеза (особенно для низкоактивных катализаторов), а сначала увеличивается, а затем уменьшается. Полученные результаты объясняется с помощью представления о механизме каталитического крекинга как последовательно-параллельном: авторы объединили бимолекулярный механизм, основанный на образовании иона карбения, и протолитический, основанный на образовании ионов углерода.

Авторы [345] показали, что вклад реакций гидрогенолиза в гидрокрекинге при 310°С и 30 бар на бифункциональных алюмосиликатных катализаторах зависит не только от содержания платины, но и от кислотности носителя. Выход продуктов крекинга и доля линейных алканов увеличивались с повышением содержания металла, а выход продуктов изомеризации практически не зависел от него. При высокой кислотности Бренстеда скорость образования метана была пропорциональна площади поверхности платины, что указывает на то, что деметилирование происходило при катализируемом металлом гидрогенолизе. С другой стороны, выход метана в присутствии катализатора с пренебрежимо малой кислотностью был на порядок ниже. В присутствии пиридина общая активность в гидропроцессах снижалась на один порядок, при этом скорость образования метана и линейных продуктов крекинга оставалась относительно высокой. По мнению авторов, эти результаты демонстрируют, что кислотные центры не вмешиваются в механизм, но влияют на активность металлических центров в гидрогенолизе.

Авторы [346] считают, что распределение каркасных атомов Al, определяющих расстояния между протонами — ключевой параметр, контролирующий адсорбцию, десорбцию и активность цеолитов H-ZSM-5 в олигомеризации пропена. Адсорбция

пропена и образование олигомерных алкоксидов происходит быстрее, если протоны расположены на расстоянии 5Å. При этом активность в олигомеризации пропена в олефины C₄–C₉ при 200–260°C возрастает в 2–10 раз (с увеличением Si/Al) по сравнению с изолированными протонами, предполагается, что образование олефинов из алкоксидов является определяющей стадией.

В работе [347] при изучении олигомеризации пропена при 200–280°С и атмосферном давлении на цеолитах H-MFI с различным соотношением Si/Al установлено, что чем ближе расположены кислотные центры, тем ниже скорость олигомеризации и выше селективность образования димеров. Показано, что на активацию димеризации пропена не влияет присутствие олигомеров на соседних кислотных центрах, однако энергия активации тримеризации пропена увеличивается на 19 ккал/моль, если два ближайших кислотных центра заняты олигомерами. Кроме того, с помощью ИК-спектроскопии in situ обнаружено накопление ароматических полупродуктов, которое увеличивается с уменьшением отношения Si/Al, т.е. увеличение числа близко расположенных центров Бренстеда ускоряет закоксовывание катализатора.

В [348] изучали олигомеризацию этилена и гексена-1 при 200°С и 35 бар в присутствии NiH- и H-формах цеолитов ZSM-5 и бета. Показано, что мелкие кристаллы цеолита (до 10 нм) и наличие межкристаллической мезопористости ~5 нм снижают диффузионные ограничения, способствуя селективному (боле 80%) образованию продуктов С₁₀₊ в 1 стадию.

Авторы [349] также изучали роль внутрикристаллической диффузии, определяемой размером кристаллов цеолита ZSM-5 и наличием в них мезопор, и плотности кислотных центров Бренстеда в олигомеризации пропена и пентена-1. Показано, что для эффективного протекания олигомеризации (максимальная конверсия и низкая скорость деактивации) этих двух олефинов требуются различные характеристики цеолита: для олигомеризации пропена определяющим фактором является плотность кислотных центров, чего недостаточно для эффективной олигомеризации пентена-1, требующей дополнительной мезопористости.

В работе [350] исследовали влияние размера поликристаллов цеолита H-MFI в диапазоне 40–70 нм в олигомеризации бутен-бутановой фракции при 1,5 МПа и 300°С. Показано, снижение размеров кристаллов цеолита повышает активность катализатора в олигомеризации, однако немаловажную роль играет и распределение кислотных центров Бренстеда между внешней и внутренней поверхностью. Кроме того, мелкокристаллическая структура цеолита способствует снижению скорости коксообразования и селективности образования легких углеводородов.

Надо отметить, что наиболее популярным в исследованиях олигомеризации легких олефинов является цеолит ZSM-5 (MFI). Так, в [351] сравнивали производительность цеолитов трех структурных типов — HZSM-5, H β и HY — в олигомеризации смеси бутенов в каталитическом реакторе с неподвижным слоем при 350°C и 15 бар для получения углеводородов C₈–C₁₆. Показано, что цеолит HZSM-5 был наиболее активным, селективным и стабильным, что авторы связывают с его структурой. А авторы работ [352–353] предлагают для промышленного применения в качестве катализаторов для олигомеризации легких олефинов цеолит HZSM-5 с иерархической системой пор, полученной щелочной обработкой.

Тем не менее, авторы [354] показали, что при 170–270°С и 1,5–3,5 МПа димеризация этилена протекает на Ni-содержащих центрах катализаторов Ni-SiO₂-Al₂O₃ и Ni-Beta, а последующие реакции алкилирования, изомеризации и крекинга — на кислотных центрах. А авторы [355] получили жидкие углеводороды с выходом 17% олигомеризацией этилена в присутствии катализатора Ni-Hβ при 190°С и 52 бар.

Работ, посвященных превращениям углеводородов в условиях низкотемпературного СФТ (160-260°С), значительно меньше. Так, в [356] изучали гидрокрекинг n-C₂₈H₅₈ и n- $C_{36}H_{74}$ при 250°С и 10 МПа в присутствии платины (0,1 мас.%), нанесенной на цеолит β . Показано, что наибольшее количество углеводородов керосиновой фракции (29 мол.%) образуется в присутствии катализатора, содержащего частицы Pt размером 7,6 нм. А в работе [357] исследовали влияние состава синтез-газа, а именно СО, на гидрокрекинг нгексадекана в присутствии катализаторов Pd/H-MFI с различным содержанием металла. Показано, что вторичный крекинг сводится к минимуму при увеличении доли металла в Pd/H-MFI, однако снижается конверсии н-гексадекана, в отличие от Pd/H-Y, в присутствии которого активность возрастает с повышением содержания металла. Предполагается, что металл, нанесенный на цеолит H-MFI, снижает скорость диффузии в микро- и макропорах. Введение СО приводит к повышению активности и скорости вторичного крекинга в присутствии Pd/H-MFI, снижению этих показателей в присутствии Pd/H-Y, а потери активности в первичном гидрокрекинге — Pt/H-MFI. Воздействие СО авторы объясняют увеличением расстояния между металлическими и кислотными центрами вследствие миграции Pd из микропор.

Таким образом, наибольшее внимание исследователей направлено на изучение изомеризации, крекинга и олигомеризации, протекающих в присутствии цеолитсодержащих катализаторов. Причем активная изомеризация протекает только в присутствии восстановленного металла в дополнение к цеолитам. Чаще всего в качестве катализаторов (или их компонента) указанных реакций применяют цеолиты ZSM-5, Y и Beta.

2.3.5 Катализаторы для процессов переработки высокомолекулярных синтетических углеводородов

Очевидно, что процессы переработки углеводородов с длиной цепи более 20 атомов углерода занимают особое место в технологии процессов XTL на базе низкотемпературного СФТ [1–3, 358]. Превращения углеводородов на гетерогенных катализаторах в присутствии водорода довольно хорошо изучены [3, 28, 359–364]. В том числе систематизированы механизмы и сформулированы требования к катализатору.

Состав катализаторов, которые чаще всего используются для переработки углеводородов СФТ, обычно не отличается от состава катализаторов гидрокрекинганефтепереработке. гидроизомеризации, используемых В Как правило, ЭТО катализаторы, содержащие металл, бифункциональные активный В процессах гидрирования-дегидрирования, и носитель, обладающий кислотностью: хлорированный фторированный оксид алюминия, аморфные и кристаллические (цеолиты) или алюмосиликаты, сульфатированный оксид циркония. Соотношение между этими функциями — кроме условий процесса — определяет состав продуктов. Например, в работе [365] сравнили поведение катализаторов на основе цеолита Beta (Si/Al = 38) и мезопористого алюмосиликата AlSBA-15 (Si/Al = 36), содержащих 0,5% Pt, в гидрокрекинге и гидроизомеризации высокомолекулярных продуктов СФТ при 275-375°С и 4–8 МПа. Катализатор на основе алюмосиликата был более активен в гидроизомеризации, а цеолита Beta — в гидрокрекинге: в присутствии Pt/AlSBA-15 образовывалось более 70 % С₅₊ и менее 3% углеводородов С₁–С₄, а в присутствии Pt/Beta — менее 45 % изопарафинов и более 15% газообразных продуктов. А в работе [366] гидрокрекинг высокомолекулярных продуктов СФТ, полученных в Sasol и в институте KIST, проводили в присутствии никеля, нанесенного пропиткой на мезопористые цеолиты типа ZSM-5, Beta, HY и HMOR, при 300 $^{\circ}$ С и 1 МПа. При этом углеводороды С₃₀–С₉₀ крекировались до С₅–С₃₀ и С₅–С₃₅ — до С₄– С₂₀, а селективность образования газообразных углеводородов составляла около 12 %. Авторы также делают вывод, что активность катализатора зависит от степени кислотности цеолитного каркаса независимо от плотности кислотных центров.

В работе [367] для гидрокрекинга высокомолекулярных продуктов СФТ на примере С₁₄H₃₀ использовали оксиды кобальта и молибдена, нанесенные на алюмосиликат. В присутствии такого катализатора при 300–350°С и 2–8 МПа из тетрадекана образовывалось большое количество газообразных углеводородов, в том числе метана. При этом увеличивался выход слабо разветвленных изопарафинов, тогда как в продуктах традиционного гидрокрекинга нефти содержатся преимущественно сильно разветвленные углеводороды [1].

Авторы [368] изучали влияние условий синтеза на соотношение моно- и мультиразветвленных углеводородов, образующихся при гидрокрекинге высокомолекулярных продуктов СФТ, из которых предварительно были удалены олефины кислородсодержащие соединения. Катализатор представлял собой типичную И бифункциональную систему, состоящую из частиц Pt, нанесенной на аморфную алюмосиликатную матрицу. Экструдаты измельчали до 20–40 меш (средний размер частиц — 0,625 мм, высота каталитического слоя — 86 мм) для приближения к реактору идеального вытеснения. Крекинг проводили при 343–375°C, 35–60 барах при весовом соотношении Н₂/воски = 0,06–0,15 кг/кг. Установлено, что на распределение изомеров влияют условия проведения процесса и степень превращения тяжелых углеводородов.

В работах [369–370] углеводороды C_{10} – C_{20} получали крекингом парафинистых восков с температурой плавления 58–62°С в присутствии Pd/SiO₂–Al₂O₃. Реакцию проводили в автоклаве при начальном давлении водорода до 35 бар. Затем реактор нагревали до температуры реакции (400°С) и выдерживали в течение 2 ч при давлении водорода 60 бар. Показано, что выход углеводородов C_{10} – C_{20} зависит от кислотности катализатора, которую варьировали содержанием SiO₂ в алюмосиликате, и дисперсности частиц Pd, причем наибольшее количество этих продуктов было получено в присутствии катализатора, характеризующегося средней кислотностью (0,14–0,22 ммоль_{NH3}/г_{кат}) и высокой дисперсностью металла (30%).

Авторы [371] также использовали аморфный алюмосиликат в качестве носителя катализатора, содержащего 0,5–1% Pt, для получения компонентов керосина и дизельного топлива из н-парафинов C₁₉–C₃₈. Реакцию проводили в проточной установке с неподвижным слоем катализатора при 320°C, 50 атм, объемной скорости 0,5 ч⁻¹ и мольном соотношении H₂/сырье = 600. Полученная керосиновая фракция характеризовалась температурой помутнения –50°C, а дизельная — температурой предельной фильтруемости –34°C.

В [372] для селективного гидрокрекинга высокомолекулярных углеводородов СФТ в углеводороды дизельного ряда в качестве носителей твердых кислотных катализаторов использовались монтмориллониты, полученные ионным обменом. Установлено, что кислотность монтмориллонитов ниже, чем у H-ZSM-5, H-Y, WO₃/ZrO₂ и Al₂O₃-SiO₂. Содержание Pt в катализаторах составляло 0,5 мас.%. Гидрокрекинг проводили в автоклаве при 5 МПа H₂ и 350°C в течение 1 ч. В присутствии Pt/H-Y образовывались в основном углеводороды бензинового ряда (выход > 90%), Pt/H-ZSM-5 — газообразные продукты, а Pt-содержащих монтмориллонитов — углеводороды дизельного ряда (выход > 70%). Полученные результаты авторы объясняют слабой кислотностью, высокой термостабильностью, большой площадью поверхности и большим диаметром пор Ptсодержащих монтмориллонитов.

Авторы [373] изучали влияние добавок цеолитов H- β и HZSM-5 на свойства Ni-W катализаторов гирокрекинга на основе аморфного алюмосиликата. В качестве сырья использовали полуочищенный парафинистый воск как модель высокомолекулярных продуктов СФТ. Гидрокрекинг проводили при 380°C, 3,5 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ и весовом отношении H₂/воск = 0,12. Показано, что добавление цеолита H- β способствовало снижению температуры реакции на 60°C, а HZSM-5 — увеличению газообразования и снижению выхода углеводородов C₁₀–C₂₀.

В [374] гидроизомеризацию длинноцепочечных н-парафинов изучали в интервале температур 205–230°С при давлении водорода 50 бар в проточном реакторе на биметаллических катализаторах, содержащих платину и палладий, нанесенные на наноразмерный цеолит бета (Si/Al = 12,5 и 25). При 80%-ном превращении н-гексадекана были получены высокие выходы изомеров (25 и 45 мас.% моно- и мультиразветвленных изомеров соответственно), при этом продукты крекинга не превышали 10 мас.%. Полученные результаты объясняются «мягкой кислотностью» цеолита бета. Кроме того, подчеркивается, что такой катализатор стабильно работал в течение 60 дней.

Авторы обзора [375] считают, что основным недостатком цеолитов как носителей катализаторов гидроизомеризации длинноцепочечных парафинов является их слишком высокая кислотность, а мезопористых материалов — наоборот, слишком низкая. Поэтому будущее принадлежит иерархическим цеолитам с оптимизированной кислотностью, пористая структура которых позволяет получать катализаторы с высокой дисперсностью активного металла. Такие цеолиты обычно получают с использованием последовательных щелочной и кислотной обработок. Предполагается, что такая обработка цеолитов приводит к образованию коротких пор и увеличению площади внешней поверхности, на которой также могут располагаться кислотные центры. Все это способствует интенсификации массообмена, способствуя повышению активности и селективности таких катализаторов в гидроизомеризации длинноцепочечных парафинов.

В работе [376] сравнивали каталитические показатели в гидроизомеризации налканов С₁₀-С₁₄ коммерческих и обработанных щелочью цеолитов ВЕА с разными модулями, на которые пропиткой было нанесено 1,5% Pt. Гидроизомеризацию проводили при $180-300^{\circ}$ C, 10 бар, отношении H₂/сырье = 7. Авторы делают вывод о том, что текстурные и бифункциональные характеристики мезопористых цеолитов BEA могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние, причем в разных случаях, например, при использовании сырья с разным молекулярным весом, одно может доминировать над другим.

Таким образом, для успешного протекания гидрокрекинга углеводородов-продуктов СФТ необходимы высокие температуры и давления (табл. 5). Другие процессы гидропереработки твердых углеводородов также требуют температур не ниже 300°С (кроме гидроизомеризации), давления не ниже 2 МПа и большого избытка водорода (в 500–1500 раз превышающего расход сырья). Кроме того, большинство применяемых катализаторов содержат благородные металлы, что также повышает оперативные затраты на эти процессы.

Процесс	Р, МПа	T, ℃	Объемная скорость,	Отношение Н ₂ /сырье,	Катализатор	
	Iviiia		ч ⁻¹	$\mathrm{H}\mathrm{M}^{3}/\mathrm{M}^{3}$		
	3,5–20	360–420	0,5–1,5	800–1500	Pt(Pd)/цеолиты,	
Гилрокрасниг					алюмосиликаты,	
т идрокрскині					Ni(Co)-W(Mo)/Al ₂ O ₃ ,	
					алюмосиликаты, цеолиты	
			0 1,0–1,2	500-800	Pt/цеолиты,	
Гидроизомеризация	2–8	220–350			сульфатированный ZrO ₂ ,	
					Pt/Al ₂ O ₃ /Cl	
Uponopoduumouura	ция 4–7	350-420	0,5–1,5	500 1000	Pt(Pd)/цеолиты,	
изодепарафинизация				300-1000	сульфатированный ZrO ₂	
Попорофициооция	2 10 2	210 260	1–2	500 1500	Pt(Pd)/Al ₂ O ₃ , алюмо-	
депарафинизация	3-10	510-500		500-1500	силикаты, цеолиты	

Таблица 5. Параметры гидрокаталитических процессов переработки высокомолекулярных продуктов СФТ [365–382]

Однако некоторые работы в области превращений углеводородов на гетерогенных катализаторах посвящены исследованию и созданию катализаторов, активных и селективных в более мягких условиях. Так, авторы [383] исследовали гидроизомеризацию и гидрокрекинг н-парафинов, полученных в СФТ, в присутствии 0,5%Pt/Al₂O₃–SiO₂ при 220–320°C, 31 атм и скорости подачи сырья 2 ч⁻¹. Установлено, что в присутствии н-октакозана степень превращения н-гексадекана заметно ниже, чем чистого н-гексадекана, на основании этого делается вывод, что гидрокрекингу предпочтительно подвергаются соединения, находящиеся в жидкой фазе. Кроме того, показано, что продукты с

разветвленной цепью образуются в результате последовательной реакции с первичными продуктами гидрокрекинга, при этом мультиразветвленные углеводороды содержат больше атомов углерода, чем моноразветвленные. Предполагается, что изомеризация происходит через промежуточное образование циклопропана.

В [384] сообщается, что наибольший выход керосина — 21,5% — был получен при гидрокрекинге синтетических углеводородов C₅–C₆₈ в присутствии 0,1%Pt, нанесенного пропиткой на цеолит β , при 250°C и 1,5 МПа, что объясняется высокой кислотностью центров средней силы (с которых аммиак десорбировался в интервале 250–450°C) и оптимальной дисперсностью частиц платины (2 нм по адсорбции CO). Вывод сделан на основании сравнительного испытания катализаторов на основе четырех видов алюмосиликатов с разным отношением Si/A1, цеолитов Y, морденита и β , аморфных оксидов WO₃/ZrO₂ и сульфатированного ZrO₂ и SiO₂.

Таким образом, цеолиты весьма широко используются в процессах гидропереработки высокомолекулярных продуктов традиционного СФТ. Их применение дает такие преимущества, как сокращение технологии XTL на энергозатратную стадию гидропереработки высокомолекулярных продуктов, повышение производительности кобальтового катализатора, возможность управлять составом синтетической нефти *in-situ*, увеличение срока службы катализатора, а в ряде случаев — суммарное на технологию в целом снижение выхода метана.

Кроме того, конкурентная адсорбция воды и углеводородов на поверхности цеолитов играет важную роль в катализе на кобальтовых катализаторах СФТ, определяя природу взаимодействия цеолит-вода, поскольку СФТ — трехфазный гетерогеннокаталитический процесс, в котором исходные газообразные вещества диффундируют через жидкую пленку углеводородов к активным центрам на твердом катализаторе, а продукты реакции, в том числе вода, проходят обратный путь [385]. Вода является основным побочным продуктом синтеза и оказывает негативное влияние на активность кобальтсодержащих центров. Взаимодействие цеолит-вода, которое определяется в первую очередь адсорбционными свойствами цеолита, может оказать положительное влияние как на свойства катализатора, так и на срок его службы.

Как уже говорилось выше, реализованные в промышленности технологии GTL на основе низкотемпературного СФТ, основанные на использовании кобальтовых катализаторов, направлены на получение высокомолекулярных углеводородов для их последующего гидрокрекинга. При этом СФТ проводят при низких нагрузках на

катализатор и низких конверсиях, чтобы избежать перегревов, поскольку реакция (CO + H_2) является сильно экзотермической. Проблема теплоотвода может быть решена введением в катализатор теплопроводящей добавки, однако останется проблема массопереноса: высокомолекулярные продукты СФТ заполняют поверхность катализатора, что приводит к снижению активности процесса. В промышленных технологиях эту проблему решают периодической обработкой в токе водорода. Однако другое решение — интенсификация массообмена *in situ* с помощью крекирующей способности цеолитов — представляется более технологичным, поскольку позволяет сократить расход водорода и увеличить срок службы катализатора только за счет сокращения циклов повышения-понижения температуры, необходимых для проведения регенерации поверхности катализатора водородом.

Таким образом, наиболее логичное направление разработок в области катализа СФТ многофункциональных низкотемпературного создание катализаторов. позволяющих интенсифицировать одновременно тепло- и массоперенос в гранулах катализатора. Очевидно, что такие катализаторы должны содержать и теплопроводящую добавку и цеолит. Поэтому целью настоящей работы является разработка многофункционального кобальтового катализатора Фишера-Тропша, синтеза обладающего улучшенными свойствами для интенсификации тепло- и массобмена, способ получения которого отличается легкостью масштабирования, а применение позволит повысить производительность реактора со стационарным слоем.

3 Экспериментальная часть

3.1 Методики приготовления катализаторов на основе алюминиевого порошка

3.1.1 Катализаторы смешения

Катализаторы смешения представляют собой кобальт-содержащую композицию, приготовленную на основе мелкодисперсного скелетного кобальта, гидроксида алюминия и алюминиевой пудры.

Скелетный кобальт получали из сплава Co₂Al₉ по методике, описанной в [155], и характеризующегося средним размером частиц 10–15 мкм (по данным оптической микроскопии) и удельной поверхностью 16,3 м²/г.

Для приготовления катализатора <u>12В</u> использовали следующие вещества:

Кобальт скелетный (кобальт Ренея) — 2 г

Алюминиевая пудра в виде чешуек (Русал) (Рис. 9а) — 5 или 3,75 г

Алюминиевая пудра в виде сфер (Русал) (Рис. 9б) — 0 или 1,25 г

Бемит (Sasol) — 3 г

Азотная кислота (64%) 0,45 мл

Триэтиленгликоль 1,5 г

Вода дистиллированная 6,5 мл

Этиловый спирт 1,5 г



Рис. 9. Микрофотографии исходных порошков чешуйчатого (а) и сферического (б) алюминия

Смешивание компонентов проводили поэтапно.

<u>1 этап</u> — приготовление связующего. В стеклянном стакане готовили раствор из азотной кислоты HNO₃ (64%) (0,45 мл) и 7 мл дистиллированной воды. В фарфоровой чашке взвешивали 3 г бемита и приливали полученный раствор и тщательно перемешивали до образования однородной массы.

<u>2 этап</u> — введение скелетного кобальта. В чашу со связующим добавляли 2 г кобальта Ренея и тщательно перемешивали до образования однородной массы.

<u>3 этап</u> — подготовка алюминиевой пудры. Одновременно с этапом 2 в отдельной емкости взвешивали 5 г алюминиевой пудры, 1,5 г ТЭГ и 1,5 г этилового спирта. Аккуратно, без приложения силы, перемешивали так, чтобы спирт и ТЭГ равномерно распределились по поверхности порошка алюминия.

<u>4 этап</u> — приготовление композиции катализатора (пасты). К полученной на этапе 2 массе добавляли подготовленную на этапе 3 алюминиевую пудру и тщательно перемешивали до получения однородной консистенции мягкого и пластичного теста.

<u>5 этап</u> — формование. Пасту помещали в цилиндр поршневого экструдера (рис. 10) и продавливали через фильеру с диаметром отверстия 2,5 мм на подносы размера A4.



Рис. 10. Лабораторный поршневой экструдер

доступ воздуха не был затруднен, и вывяливают (выдерживают на воздухе) не менее 15 ч. <u>6 этап</u> — термическая обработка. Выдержанные на воздухе экструдаты помещали в муфельную печь и прокаливали в следующем режиме: нагрев до 60°С — 20 мин; изотерма 60°С — 20 мин; нагрев до 80°С — 20 мин; нагрев до 80°С — 20 мин; нагрев до 110°С — 20 мин; нагрев до 110°С — 20 мин; нагрев до 220°С — 480 мин; изотерма 220°С — 120 мин;

Экструдаты на подносах размещали так, чтобы

изотерма 300°С — 60 мин; нагрев до 450°С — 30 мин; изотерма 450°С — 240 мин. Экструдаты охлаждали до комнатной температуры и измельчали до размеров 2,5×2–3 мм.

Для приготовления катализаторов серии <u>12Е</u> использовали следующие вещества:

Цеолит HBeta, HMor, HZSM-5 или HY — 1 г

Кобальт скелетный — 2 г

Алюминиевая пудра в виде чешуек (Русал) — 5 или 3,75 г

Алюминиевая пудра в виде сфер (Русал) — 0 или 1,25 г

Бемит (Sasol) — 2 г

Азотная кислота (64%) — 0,45 мл

Триэтиленгликоль — 1,5 или 1,12 г

Вода дистиллированная — 6,5 мл

Этиловый спирт — 1,5 или 1,12 г

При приготовлении были использованы цеолиты производства компании Zeolyst: HBeta с модулем 38, HY с модулем 60, HZSM-5 с модулем 30 и HMor с модулем 20.

Смешивание компонентов проводили поэтапно, как и в серии <u>12B</u>, кроме <u>1 этапа</u>, на котором при приготовлении связующего бемит тщательно перемешивали с цеолитом до добавления жидкой фазы. Режим термической обработки — как <u>12B</u>.

Катализаторы сравнения серии <u>12R</u> (без теплопроводящей добавки) готовили на основании следующих исходных веществ:

Цеолит HBeta — 0 или 1 г

Кобальт скелетный — 2 г

Бемит (Sasol) — 8 или 7 г

Азотная кислота (64%) — 0,45 мл

Триэтиленгликоль — 1,5 или 1,12 г

Вода дистиллированная — 6,5 мл

Смешивание компонентов проводили поэтапно, как при приготовлении <u>12B и 12E</u>, отличающихся только <u>1 этапом</u>, на котором во втором случае при приготовлении связующего бемит тщательно перемешивают с цеолитом до добавления жидкой фазы. Режим термической обработки — как при прокаливании <u>12B</u>.

3.1.2 Пропиточные катализаторы

Катализаторы серии <u>11А</u> представляют собой композиционный носитель, приготовленный на основе цеолита HBeta с модулем 38, гидроксида алюминия и алюминиевой пудры, на который наносили кобальт 2-х кратной пропиткой водным раствором его нитрата.

А) Приготовление носителя

Для приготовления носителя исходные вещества брали в количестве:

Цеолит HBeta (Zeolyst) — 3 г

Алюминиевая пудра в виде чешуек (Русал) — 4,5-5 г

Алюминиевая пудра в виде сфер (Русал) — 0-0,5 г

Бемит (Sasol) — 2 г

Азотная кислота (64%) 0,45 мл

Триэтиленгликоль — 1,35–1,5 г

Вода дистиллированная — 5 мл

Этиловый спирт — 1,5 г

Смешивание компонентов проводят поэтапно.

<u>1 этап</u> — приготовление связующего. В стеклянном стакане готовили раствор из азотной кислоты HNO₃ и дистиллированной воды. В фарфоровую чашу помещали 2 г бемита и 3 г цеолита, смешивали, приливали полученный раствор и тщательно перемешивали до образования однородной массы.

<u>2 этап</u> — подготовка алюминиевой пудры. Одновременно с этапом 1 в отдельную емкость помещали алюминиевую пудру и приливали ТЭГ и этиловый спирт. Аккуратно, без приложения силы, перемешивали так, чтобы смесь спирта и ТЭГ равномерно распределилась по поверхности частиц алюминия.

<u>3 этап</u> — приготовление композиции носителя (пасты). В полученную на этапе 1 массу добавляли подготовленную на этапе 2 алюминиевую пудру и перемешивали до получения однородной консистенции мягкого и пластичного теста.

<u>4 этап</u> — формование носителя. Пасту помещали в цилиндр поршневого экструдера и продавливали через фильеру с диаметром отверстия 2,5 мм на подносы размера A4. Экструдаты на подносах размещали так, чтобы доступ воздуха не был затруднен, и вывяливали (выдерживали на воздухе) не менее 15 ч.

<u>5 этап</u> — термическая обработка. Выдержанные на воздухе экструдаты помещали в муфельную печь и прокаливали в следующем режиме:

нагрев до 60°С — 20 мин;

изотерма 60°С — 120 мин;

нагрев до 80°С — 20 мин;

изотерма 80°С — 120 мин;

нагрев до 110°С — 20 мин;

изотерма 110°С — 120 мин;

нагрев до 220°С — 480 мин;
изотерма 220°С — 120 мин;

нагрев до 300°С — 180 мин;

изотерма 300°С — 60 мин;

нагрев до 450°С — 30 мин;

изотерма 450°С — 240 мин.

Экструдаты охлаждали до комнатной температуры и измельчали до размеров 2,5×2-3 мм.

Б) Приготовление катализатора

Расчет количества компонентов для приготовления раствора нитрата кобальта

1. Количество кобальта, необходимое для получения катализатора, содержащего 20% мас. кобальта, в расчете на 100 г полученного на стадии 1 носителя:

10 г носителя составляют 80%

х г кобальта составляют 20%

 $x = \frac{10 \cdot 20}{80} = 2,5$ — масса кобальта, г.

2. Общее количество нитрата кобальта Co(NO₃)₂· 6H₂O:

291 г нитрата содержит 59 г кобальта

у г нитрата содержит 2,5 г кобальта

 $y = \frac{291 \cdot 2,5}{59} = 12,3$ — количество Co(NO₃)₂·6H₂O.

При приготовлении 20%-го катализатора кобальт на носитель наносили в 2 пропитки, поэтому масса нитрата кобальта, необходимая для одной пропитки: 12,3/2= 6,15 г.

3. Объем раствора нитрата кобальта для одной пропитки рассчитывали из сорбционной емкости носителя:

0,65 мл на 1 г носителя

z мл на 10 г носителя

Т.е. объем раствора нитрата кобальта, вводимого в одну пропитку, составляет 6,5 мл.

<u>Первая пропитка</u>

В стеклянном термостойком стакане на 100 мл взвешивали 6,15 г Co(NO₃)₂·6H₂O, затем добавляли дистиллированную воду до получения 6,5 мл раствора и перемешивали при 50°C до полного растворения соли. В фарфоровую чашу помещали 10 г носителя и быстро приливали полученный раствор. Выдерживали при перемешивании в течение 15 мин и высушивали также при перемешивании на водяной бане при 80°C в течение 15–30 мин.

Промежуточное прокаливание

Катализатор помещали в проточный кварцевый реактор, снабженный сеткой и карманом для термопары. Реактор помещали в электрическую печь. Поток воздуха обеспечивали с помощью водоструйного насоса (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 и выгружали в фарфоровую чашу для проведения второй пропитки.

<u>Вторую пропитку</u> и <u>заключительное прокаливание</u> проводят аналогично первой пропитке и промежуточному прокаливанию.

3.2 Методики приготовления катализаторов на основе терморасширенного графита

Катализаторы серии <u>15G</u> представляют собой композиционный носитель, приготовленный на основе цеолита HBeta с модулем 38, гидроксида алюминия и порошка терморасширенного графита, на который наносили кобальт 2-х кратной пропиткой водным раствором его нитрата.

А) Приготовление носителя

Для приготовления носителя исходные вещества брали в количестве:

Цеолит HBeta (Zeolyst) — 3 г

Порошок терморасширенного графита (рис. 11) — 2 г

Бемит (Sasol) — 5 г

Азотная кислота (64%) — 0,45 мл

Вода дистиллированная — 6 мл

Триэтиленгликоль — 1,5 г



Рис. 11. Микрофотографии исходного порошка терморасширенного графита (СЭМ)

Смешивание компонентов проводили поэтапно.

<u>1 этап</u> — в фарфоровой чашке взвешивали цеолит и бемита и перемешивали. В другой фарфоровой чашке взвешивали графитовый порошок и добавляли к нему смесь цеолита и бемита, тщательно перемешивали и добавляли ТЭГ. Полученную смесь тщательно перемешивали до образования однородной массы.

<u>2 этап</u> — в стеклянном стакане готовят раствор азотной кислоты (64%) в дистиллированной воде, перемешивают и добавляют к полученной на этапе 1 массе. Тщательно перемешивают до получения однородной массы консистенции пластилина (пасты).

<u>3 этап</u> — формование. Пасту перемещают в цилиндр поршневого экструдера и продавливали через фильеру с диаметром отверстия 1,5 мм на подносы размера А3. Экструдаты вывяливали (выдерживали) на воздухе в течение 3 ч.

<u>4 этап</u> — термическая обработка. Гранулы помещали в муфельную печь и прокаливали в следующем режиме:

нагрев до 60°С — 20 мин;

изотерма 60°С — 120 мин;

нагрев до 80°С — 20 мин;

изотерма 80°С — 120 мин;

нагрев до 110°С — 20 мин;

изотерма 110°С — 120 мин;

нагрев до 220°С — 120 мин;

изотерма 220°С — 120 мин;

нагрев до 300°С — 180 мин;

изотерма 300°С — 60 мин;

нагрев до 400°С — 30 мин;

изотерма 400°С — 240 мин.

Эктрудаты охлаждали до комнатной температуры и измельчали до размера 1,5×1,5–2 мм. Кобальт наносили двухстадийной пропиткой носителя водным раствором Co(NO₃)₂·6H₂O, как описано в Главе 3.1.2.

Носитель для катализатора сравнения ИНФРА <u>D1</u> (не содержащий цеолит) готовили из следующих исходных веществ:

Бемит (Sasol) — 8 г

Графитовый порошок — 2 г

Азотная кислота (64%) — 0,45 мл

Триэтиленгликоль — 1,5 г

Вода дистиллированная — 6,5 мл

Смешивание компонентов проводили поэтапно, как описано выше в этой Главе, отличающихся тем, что к бемиту не добавляли цеолит. Режим термической обработки — как при прокаливании <u>15G</u>. Методика нанесения кобальта такая же, как и при приготовлении <u>15G</u>.

3.3 Методы исследования катализаторов

3.3.1 Содержание металлического алюминия

Катализаторы серий 11А, 12В и 12Е содержали порошок металлического алюминия в качестве теплопроводящего компонента. 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. Для выщелачивания использовали 0,1 М раствор КОН. Растворение алюминия протекает по следующей реакции:

 $Al + KOH + 3H_2O = K[Al(OH)_4] + 1,5H_2$

Массовую долю металлического алюминия в образце рассчитывали по формуле:

$$\omega(\mathrm{Al}) = \frac{\frac{\mathrm{V}(\mathrm{H}_2)}{\mathrm{V}_{\mathrm{m}}}}{\mathrm{m(obp)}} \cdot \frac{2}{3} \cdot \mathrm{M}(\mathrm{Al}) \cdot 100,$$

где ω(Al) — содержание металлического алюминия в образце, мас. %; V(H₂) — объём выделившегося водорода, л; V_m — мольный объём газа, л/моль; m(обр) — масса образца, г. 3.3.2 Сорбщия азота¹

Для анализа удельной поверхности нанопористых материалов (размеры пор от 0,4 до 500 нм) обычно используются сорбционные волюметрические анализаторы. Метод заключается в насыщении предварительно очищенной поверхности исследуемого вещества газом-адсорбатом при постоянной отрицательной температуре и постепенном повышении давления. По количеству газа-адсорбата, пошедшего на образование монослоя можно рассчитать удельную поверхность каталитической системы. При дальнейшем увеличении давления поверхность катализатора продолжает покрываться молекулами адсорбата, пока не происходит полное заполнение всех пор твердого вещества. Таким образом, можно рассчитать объем пор и распределение пор по размерам на поверхности катализатора.

Для определения площади поверхности пористого твердого тела наиболее часто используют метод БЭТ (Brunauer–Emmet–Teller), который основан на уравнении:

¹ Выражаю благодарность главному технологу катализаторной фабрики ООО «ИНФРА» Синичкиной С.Г. за помощь в получении данных

$$\frac{p_{/p_0}}{a(1-p_{/p_0})} = \frac{1}{a_m c} + \frac{(c-1)^p_{/p_0}}{a_m c},$$

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.

Метод ВЕТ используют для определения удельной площади поверхности с точностью 5–10% в интервале $p/p_0 = 0,05-0,35$. Для определения доли пор различного диаметра в общем объеме требуются дополнительные расчетные модели.

Для определения объема мезопор использовали метод Barrett–Joyner–Halenda (BJH). В основу модели положено допущение о цилиндрической форме пор и то, что радиус поры равен сумме радиуса Кельвина и толщины адсорбированной на стенке поры пленки [386]. В качестве исходных данных для расчётов по методу ВЈН используют, как правило, десорбционную ветвь изотермы (хотя использование адсорбционной ветви также возможно) в интервале p/p₀ 0,4–0,967, где р — парциальное давление адсорбируемого вещества, а p₀ — давление насыщенных паров адсорбируемого газа. В этом методе поры с диаметром более 60 нм не учитываются.

Объём мезопор и удельную площадь поверхности катализаторов определяли по низкотемпературной сорбции азота на приборе NOVAWin (Quantachrome Instruments) с использованием фирменных программных продуктов.

3.3.3 Влагоемкость²

Объем макропор катализатора определяли по влагоемкости гранул. Для этого навеску массой не менее 2 г сушили при 110 °C в течение 4 часов. После чего помещали в эксикатор с хлористым кальцием и охлаждали до комнатной температуры. Затем навеску взвешивали и заливали дистиллированной водой комнатной температуры объемом не менее 3 объемов навески. Если через 10 минут выдерживания с периодическим перемешиванием наблюдались выходящие из пор пузырьки газа, то навеску выдерживали под слоем жидкости еще 10 минут, и так до прекращения появления пузырьков. Затем жидкость сливали, стряхивая остатки жидкости на фильтровальную бумагу, бюкс с влажной навеской взвешивали. Количество поглощенной воды рассчитывали по формуле:

 $\frac{m_2-m_1}{m_1},$

² Выражаю благодарность главному технологу катализаторной фабрики ООО «ИНФРА» Синичкиной С.Г. за помощь в получении данных

где *m*₁ — масса сухой навески; *m*₂ — масса влажной навески; *m*₂-*m*₁ — количество поглощенной жидкости, г.

Влагоемкость рассчитывали в см³/г, принимая плотность воды равной 0,9971 г/см³.

3.3.4 Термопрограммированное восстановление³

Температурно-программированное восстановление (ТПВ) широко применяется для качественного и количественного описания процессов восстановления гетерогенных катализаторов благодаря своей простоте и высокой чувствительности. Метод заключается в регистрации изменений количества водорода во время ее прохождения через катализатор при линейном повышении температуры. Пики на спектре ТПВ соответствуют восстановлению различных соединений на поверхности гетерогенного катализатора. Поскольку концентрация водорода в газовой смеси мала, то температура максимума восстановления чувствительна к малейшим изменениям химического состава.

Спектры ТПВ снимали на приборе Autosorb-1C (Quantachrome Instruments). Для получения спектров термопрограммированного восстановления образцы катализаторов измельчали, отбирали фракцию 0,2–0,4 мм и помещали в обогреваемый электрической печью реактор. Образцы подвергали предварительной обработке при 300°C в вакууме 10⁻³ мм рт. ст. в течение 10 час. Нагрев производили в потоке смеси (6%H₂+Ar), подаваемой со скоростью 40 мл/мин, повышая температуру с 30 до 1000°C со скоростью 10°C/мин. Реакционная вода конденсировалась в ловушке, заполненной измельченным кварцем, которую помещали в сосуд Дьюара со смесью этанола и жидкого азота, обеспечивающей температуру –125– –135°C. Возникающий температурный дрейф нулевой линии катарометра устраняли при обработке эксперимента программными методами.

3.3.5 ТПД NH₃⁴

Термодесорбционные кривые аммиака получены на приборе Autosorb-1. Все порошкообразные цеолиты были предварительно обработаны в муфеле по программе прокаливания носителей (Глава 3.2А, 4 этап). Прокаленные порошки помещали в проточную кварцевую кювету для проведения пробоподготовки в токе водорода при 400°C и термопрограммированной десорбции аммиака. Экспериментальные данные обработаны с помощью программы Origin Pro8.

³ Выражаю благодарность к.х.н. Соломонику И.Г. за помощь в получении и интерпретации спектров

⁴ Выражаю благодарность к.х.н. Соломонику И.Г. за помощь в получении и интерпретации данных

3.3.6 Определение коэффициента теплопроводности

Коэффициент теплопроводности катализаторов рассчитывали на основании данных по теплоемкости, полученных на приборе DSC8000 (PerkinElmer), и температуропроводности, полученных на приборе LFA 457/2/G MicroFlash analyzer (NETZSCH), по формуле:

 $\lambda = \alpha \times C_p \times \rho$,

где ρ — кажущаяся плотность, рассчитанная из геометрических параметров гранул катализатора, кг/м³, α — температуропроводность, м²/с; С_р — теплоемкость, Дж/(кг K).

3.3.7 Сканирующая электронная микроскопия

Электронные микрофотографии морфологии и текстуры поверхности исходных порошков, гранул носителей и катализаторов были получены на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SEM. Напряжение ускорения электронного пучка варьировали в пределах 5–25 кВ. Для исследования торцевого скола гранул торцевую часть гранулы отшлифовывали и приклеивали к предметному столику двухсторонним графитовым скотчем.

3.3.8 Просвечивающая электронная микроскопия

Данные о размерах кристаллитов кобальта и составе поверхности были получены из микрофотографий, сделанных просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-2010 (JEOL) с приставками EELS и EDS.

3.3.9 Рентгеновская томография

Структура пор гранул катализаторов была исследована с помощью рентгеновской микротомографии в Балтийском федеральном университете им. И. Канта⁵. Характеристики компьютерной томографии (рис. 12): выдержка — 2 с; 4 проекции на 1 градус; воксел — 4 µм; детектор — 1004х1004 пикселей (1 пиксель = 127 µм); расстояние от источника до образца — 12 мм, от образца до детектора — 300 мм; увеличение — 26х; параметры сканирования — 80 кV, 100 µм; рентгенопрозразная мишень — алмазное окно 1,7 мм, толщина вольфрамовой мишени 6 µм.

⁵ Выражаю благодарсть сотрудникам лаборатории рентгеновской оптики и физического материаловедения к.ф-м.н. Снегиреву Анатолию Александровичу и инженеру Нариковичу Антону Сергеевичу за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов



Рис. 12. Рентгеновский томограф: 1) детектор; 2) рентгеновская трубка; 3) держатель образца; 4) рентгенопрозрачная мишень; 5) образец

3.3.10 Термический анализ

Данные термического анализа катализаторов после испытаний в синтезе Фишера– Тропша и превращения смесей углеводородов были получены на приборе NETZSCHSTA 449 F1, оснащенного анализатором выделившихся газов⁶.

3.4 Методики проведения синтеза

3.4.1 Методика проведения синтеза Фишера-Тропша на лабораторном стенде

На рисунке 13 приведена схема лабораторной установки, в которой проводилось тестирование катализаторов в синтезе Фишера–Тропша. Все реакторы, аппараты, трубопроводы и запорная арматура выполнены из нержавеющей стали.

В трубчатый реактор (РСУ) длиной 200 мм с внутренним диаметром 10 мм, снабженный карманами для термопар (рис. 14), загружали 2,5 мл исследуемого катализатора. Температуру реакции обеспечивали нагревом электрической печи. Между нагревательной оболочкой и стенками реактора циркулировала вода под давлением насыщения, соответствующим температуре в зоне реакции. Дистиллированную воду из емкости нагнетали в рубашку реактора насосом (Н). Вода перед поступлением в рубашку подогревалась в подогревателе (ПВ). Давление воды поддерживалось с помощью клапана (КРЗ) азотом в газовой подушке реверсной емкости (ЕР), что позволяло избегать колебаний

⁶ Выражаю благодарность Пушиной Е.А. за помощь в получении спектров

температуры при работе насоса. Азот подавали из баллона через шаровой кран (КШ1) и клапан (КР1). Давление азота контролировали по показаниям манометра (М2), воды — датчика-измерителя (ИД3). 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.



Рис. 13. Схема лабораторной установки для тестирования катализаторов в синтезе Фишера–Тропша

Синтез-газ с мольным соотношением H₂/CO = 2 подавали из баллона через шаровой кран КШЗ и редукционный клапан (КР2) в реактор (РСУ) (Рис. 13). Скорость газа регулировали при помощи регулятора массового расхода (ИРР), давление газа контролировали по показаниям манометра М1 и датчиков-измерителей ИД1 и ИД2 и поддерживали при помощи клапана (КР4). Температуру регулировали и контролировали при помощи измерителя-регулятора (ИРТ). Жидкие продукты синтеза поступали в холодильник-сепаратор (ХС1), охлаждаемый водопроводной водой до 20°С. Сконденсировавшиеся в холодильнике жидкие продукты синтеза раз в день сливали через

игольчатый кран (КИ). Непрореагировавшие газы отправляли на сброс в вытяжную вентиляцию. Скорость газа дополнительно контролировали пенным расходомером. В ходе синтеза отбирали газовые пробы для хроматографического анализа.



Рис. 14. Лабораторный реактор для тестирования катализаторов в синтезе Фишера–Тропша

Фишера-Тропша Перед синтезом катализаторы восстанавливали в токе водорода (объемная скорость — 3000 ч⁻¹) при 400°С и 0,1 МПа в течение 1 ч. Водород в реактор (РСУ) подавали из баллона, через шаровой кран КШ2 и редукционный клапан (КР2). Скорость газа регулировали регулятора при помощи (ИРР). Температуру массового расхода регулировали и контролировали при помощи измерителя-регулятора (ИРТ).

Все катализаторы разрабатывали в токе синтез-газа при объемной скорости 1000 ч⁻¹, поднимая температуру синтеза со 170 до 225– 250°С на 3–10°С каждые 6 ч. Синтез газ — смесь СО и H₂ в мольном соотношении H₂/CO = 2 содержала 5 мол. % N₂ для определения объема образовавшегося газа. Критерием окончания

процесса разработки катализатора и достижения оптимальной температуры при каждой объемной скорости подачи синтез-газа, которую повышали с 1000 до 6000 ч⁻¹ с шагом 1000, служили наибольшие выход жидких углеводородов и производительность катализатора в отношении их образования при селективности их образования не ниже 50 %. Для обеспечения конверсии синтез-газа не менее 50% корректировали температуру синтеза, поднимая с шагом 3-5 °C.

Ошибка эксперимента составляла 7 отн. %.

3.4.2 Методика проведения синтеза Фишера–Тропша на опытном стенде

Основным элементом опытного стенда является 6-метровый реактор для тестирования катализаторов в синтезе Фишера–Тропша. Для его изготовления использовалась труба диаметром 14 мм (Ø14x1x6000 мм, нерж. сталь 12X18H10T) и высотой 6000 мм. Конструктивно реактор представляет собой кожухотрубный аппарат: одна реакторная труба, заключенная во внешнюю оболочку при помощи трубной решетки (рис. 15). Реактор снабжен верхним и нижним фланцевыми соединениями с фланцевыми

крышками со штуцерами входа синтез-газа (верхняя крышка) и выхода продуктов синтеза Фишера–Тропша (нижняя крышка), соответственно. Внешняя оболочка-кожух имеет штуцеры входа воды (нижний) и выхода паро-водяной смеси (верхний), снабженные термопарными карманами (через отводы). Реакторная труба оснащена термопарными карманами, установленными по длине трубы через равные промежутки, в количестве 12 шт. С внешней стороны кожуха термопарные карманы имеют адаптеры с площадками для фиксации термопарных вилок.



Рис. 15. Реактор РФТ-14×1×6000

Управление опытным стендом (рис. 16) осуществлялось поблочно, в полуавтоматическом режиме. Расходы сырьевых газов и воды задавали удаленно на соответствующих регуляторах Бронхорст и Грундфос. Поддержание расходов на заданном уровне осуществлялось автоматически и с хорошей точностью, что позволяло в частности получать синтез-газ стабильного состава и удерживать соотношение H₂/CO в диапазоне 2,10–2,15.



Рис. 16. Общий вид опытного стенда и нижней части реактора СФТ

Контроль состава синтез-газа, неочищенного и очищенного от углекислоты, и отходящих газов синтеза Фишера–Тропша, осуществляли хроматографически. Газовые пробы отбирали вручную при помощи баллонов-пробоотборников и on-line. Пробу свежего (неочищенного) синтез-газа, и очищенного от углекислоты синтез-газа отбирали суммарно 2 раза в сутки для контроля соотношения H₂/CO и остаточного содержания CO₂. Пробу исходного и отходящего газов синтеза Фишера–Тропша отбирали каждые 6 часов для контроля основных параметров и сведения материального баланса. Кроме того, во время стационарной работы реактора РФТ-6000 (выдержки при данных температуре реакции и объемной скорости синтез-газа), проводили отбор жидких углеводородов для определения состава.

Источником синтез-газа на опытном стенде являлась пароуглекислотная конверсия метана. Слив водяного конденсата из сепаратора-конденсатоотводчика производили вручную. Контроль температуры осуществляли удаленно, при помощи управляющего программного модуля.

Очистку свежего синтез-газа от углекислоты проводили в блоке аминной очистки, с использованием 45 % раствора МДЭА (метилдиэтаноламина). Блок состоит из абсорбера, в котором осуществляется извлечение CO₂ из синтез-газа, и регенератора, в котором осуществляется регенерация насыщенного раствора МДЭА, что позволяло осуществлять непрерывный цикл очистки. Остаточное содержание CO₂ в синтез-газе поддерживали не более 0,1% об.

Управление реактором синтеза Фишера–Тропша является наиболее сложным и ответственным в технологической цепочке опытного стенда. Контроль температуры и давления осуществляли программно, а регулирование давления синтез-газа — вручную. Печь реактора состояла из трех сегментов, управляемых независимо друг от друга, что позволяло поддерживать температурный режим во всем слое катализатора. Регулирование давления воды в водяном контуре осуществлялось вручную. Расход воды, прокачиваемой плунжерным насосом, был постоянным и составлял 23,4 л/час.

Принцип управления температурой в реакторе синтеза Фишера–Тропша был таким же, как и на лабораторном стенде. Вода в межтрубном пространстве как при режиме стабилизации температурного режима катализатора, так и при подъеме температуры, поддерживалась в состоянии активного кипения. Т.е. увеличение давления и температуры воды в межтрубном пространстве проводили по линии насыщения, в соответствии с фазовой диаграммой пар-жидкость для воды. Это обеспечивало эффективный отвод тепла синтеза Фишера–Тропша.

В реактор загружали 639 см³ катализатора (405–474 г) и активировали в токе водорода при линейной скорости подачи ~5 л/мин и 350°С, контролируя окончание восстановления по отсутствию прироста массы цеолитной ловушки, в которой поглощалась вода, выделяющаяся при взаимодействии водорода с оксидами кобальта. После окончания восстановления реактор охлаждали до 150°С и заменяли водород на синтез-газ. Далее катализаторы разрабатывали, повышая температуру синтеза со 160 до 210°С со скоростью 10°С/сутки, с 210 до 220°С — 5°С/сутки и далее — 2–3°С/сутки. Во время разработки скорость синтез-газа поддерживали 300 ч⁻¹, при достижении конверсии СО ~60% ее повышали на 15% в сутки, поддерживая конверсию СО около 60% повышением температуры реакции, до 4000 ч⁻¹.

3.4.3 Методика исследования вторичных превращений синтетических жидких углеводородов

Исследование превращений синтетических жидких углеводородов в присутствии цеолитов и катализаторов на их основе проводили в реакторе проточного типа в потоке

водорода при скорости 2000 ч⁻¹ и атмосферном давлении в диапазоне температур 170– 260°С. В реактор с внутренним диаметром 10 мм загружали 1 г катализатора ИНФРА S2 или ИНФРА D1. Перед синтезом катализаторы активировали в токе водорода при 400 °С и скорости 3000 ч⁻¹. Температуру поднимали с шагом 10°С, выдержка при постоянной температуре составляла 1 ч.

Дозирование синтетических жидких углеводородов осуществляли при помощи шприца со скоростью 0,02 мл/мин. В таком же количестве в реакционную зону вводили воду, имитируя среду синтеза Фишера–Тропша. Для исследования превращений синтетической нефти использовали углеводороды следующего состава (мас. %): олефины C₅₊ — 6,3, парафины C₅₊ линейные — 82,3 и разветвленные — 11,4; C₅–C₁₀ — 50,3, C₁₁–C₁₈ — 38,3 и C₁₉₊ — 11,4.

Жидкие продукты конденсировались в холодильнике-сепараторе, охлаждаемом проточной водой, который освобождали в конце каждого часа. Газообразные продукты анализировали через 30–60 мин после достижения заданной температуры. Отбор проб образовавшихся газообразных и жидких продуктов производили при каждой температуре.

3.5 Методики хроматографического анализа

Анализ исходных газовых смесей, содержащих 1,5–5 об.% N₂ в качестве внутреннего стандарта, газообразных и жидких продуктов синтеза определяли хроматографически.

Анализ исходных смесей (CO+H₂+N₂) или (He+N₂) или (H₂+N₂) и газообразных продуктов синтеза Фишера–Тропша или превращений жидких углеводородов (CO₂ и углеводороды C₁–C₄) проводили методом газо-адсорбционной хроматографии на приборе «Кристалл-Люкс 4000М». Для определения количества CO, CH₄ и N₂ использовали колонку $3M \times 3MM$, заполненную молекулярными ситами CaA, а CO₂ и углеводородов C₂–C₄ — HayeSep (также $3M \times 3MM$), режим анализа — температурно-программированный (60–200°C, скорость нагрева — 10°C/мин). Газ-носитель — гелий (скорость — 20 мл/мин). Детектор — катарометр. Типичные хроматограммы приведены на рис. 17.

Состав углеводородов C₅–C₂₉ определяли газожидкостной хроматографией на приборе «Кристалл-Люкс 4000М». Детектор — ПИД. Газ-носитель — гелий (скорость — 40 мл/мин). Режим — термопрограммированный 50–280°С, 3°С/мин. Для разделения углеводородов C₅–C₂₉ использовали капиллярную колонку длиной 50 м с неподвижной фазой DB-Petro. Типичная хроматограмма (часть) приведена на рис. 18.



Рис. 17. Типичные хроматограммы для газообразных веществ, разделенных на колонках с твердой фазой: a) CaA, б) НауеSep



Рис. 18. Часть типичной хроматограммы углеводородов С5-С29

На основании результатов анализа определяли групповой и фракционный состав жидких углеводородов и ряд расчетных показателей, таких как цетановое или октановое число, плотность, температуры помутнения и кипения. Пример результатов обработки данных анализа и молекулярно-массовое распределение изо-, нормальных парафинов и нормальных олефинов приведены на рис. 19.



Рис. 19. Результаты обработки хроматограммы углеводородов С5-С29

3.6 Основные показатели СФТ и превращений жидких углеводородов

<u>Конверсия СО (</u>К_{со}), % — количество прореагировавшего СО от пропущенного, выраженное в мол. %.

<u>Выход (В)</u>, г/м³ — количество продукта в г, образовавшихся из 1 м³ пропущенного газа, приведенного к нормальным условиям (273К, 760 мм рт. ст.)

<u>Селективность (S)</u>, мол. % — мольная доля углерода в прореагировавшем СО, пошедшая на образование продукта.

<u>Производительность</u> катализатора (П), кг/(м³·ч) — количество жидких углеводородов (кг) образовавшихся на единице объема катализатора (м³) в единицу времени (ч).

<u>Удельная активность (A), мкмоль CO/(гСо·с)</u> — количество (мкмоль) CO, прореагировавшего на 1г Co за 1 секунду.

<u>Конверсия жидких углеводородов в газообразные продукты (К_г), %</u> — количество жидких углеводородов, израсходованных на образование всех газообразных продуктов, от пропущенного.

<u>Конверсия олефинов С₅₊ (К_{ол}), %</u> — количество превратившихся олефинов С₅₊ от исходного количества.

<u>Конверсия углеводородов С₁₉₊ (К_{С19+}), %</u> — количество превратившихся углеводородов С₁₉₊ от исходного количества. <u>Изменение фракционного состава</u> Δ Ci–Cj, мас. % — изменение содержания фракции Ci–Cj в синтетической нефти за время контакта с цеолитом: Δ Ci–Cj= (Ci–Cj)_{образ.} – (Ci– Cj)_{исх.}

<u>Изменение доли н-парафинов</u> $\Delta C_n H_{2n+2}$, мас. % — изменение содержания нпарафинов в синтетической нефти за время контакта с цеолитом: $\Delta C_n H_{2n+2} = (\Delta C_n H_{2n+2})_{oбраз.} - (\Delta C_n H_{2n+2})_{ucx.}$

<u>Изменение доли изопарафинов:</u> $\Delta i C_n H_{2n+2}$, мас. % — изменение содержания изопарафинов в синтетической нефти за время контакта с цеолитом: $\Delta i C_n H_{2n+2} = (\Delta i C_n H_{2n+2})_{oбраз.} - (\Delta i C_n H_{2n+2})_{исх.}$

<u>Изменение доли олефинов:</u> $\Delta C_n H_{2n}$, мас. % — изменение содержания олефинов в синтетической нефти за время контакта с цеолитом: $\Delta C_n H_{2n} = (\Delta C_n H_{2n})_{oбраз.} - (\Delta C_n H_{2n})_{ucx.}$

4 Результаты и обсуждение

4.1 Катализаторы смешения: влияние состава на каталитические свойства

Для приготовления катализаторов СФТ как правило используют методы осаждения, смешения и пропитку [14, 16, 110–111]. В реакторах со стационарным слоем используют гранулированные катализаторы, для чего носитель или предшественник катализатора или готовый катализатор формуют экструзией, окаткой, прессованием, жидкостной формовкой или прокаткой [14, 16, 86]. В данном разделе обсуждаются катализаторы, полученные влажным смешением связующего и порошкообразного скелетного кобальта с последующей экструзией пасты, выдерживанием на воздухе и прокаливанием, как было описано в Главе 3.1.1. При необходимости в состав катализатора вводили цеолиты в Н-форме и/или теплопроводящую добавку, в качестве которой использовали порошок металлического алюминия с частицами в виде чешуек или сфер или их смесь. Состав катализаторов по приготовлению приведен в таблице 6.

	Компоненты (мас. %)					
Название	Скелетный Со	Бемит	Цеолит HBeta	Алюминий в виде		
				Чешуек	Сфер	
12R	20	80	0	0	0	
12RHB	20	70	10	0	0	
12Всф	20	30	0	0	50	
12Вч	20	30	0	50	0	
12Еч	20	20	10	50	0	
12Еч-сф	20	20	10	37,5	12,5	

Таблица 6. Состав катализаторов смешения по приготовлению

Пористая система катализаторов была охарактеризована по сорбции азота и влагоемкости (табл. 7). Очевидно, что наибольший вклад в суммарный объем пор и удельную поверхность катализаторов, не содержащих теплопроводящих добавок, был сделан бемитом, вернее, оксидом алюминия, в который он превратился при прокаливании. При этом объем макропор, оцененный по влагоемкости в соответствии с методикой, описанной в Главе 3.3.3, составлял 0,314–0,347 см³/г. Вклад 10% цеолита HBeta в суммарный объем пор и удельную поверхность был незначительным, хотя и заметным. Введение в состав катализатора алюминиевого порошка с частицами в виде чешуек привело к увеличению объема макропор в 1,6–1,8 раз, порошка в виде сфер — снижению в 1,5 раза, а замена всего 25% чешуйчатого порошка на сферический — снижению в 1,2 раза. Объем мезопор, оцененный по методу Barrett–Joyner–Halenda (BJH), в основу которого положено допущение о цилиндрической форме пор и то, что радиус поры равен сумме радиуса

Кельвина и толщины адсорбированной на стенке поры пленки, снижался при уменьшении доли бемита в катализаторе и возрастал при введении в состав катализатора цеолита.

Название	Влагоемкость,	Удельная поверхность	Объем пор по
	см ³ /г	(БЭТ), м ² /г	ВЈН, см³/ г
12R	0,314	241	0,365
12RHB	0,347	270	0,332
12Всф	0,204	82	0,137
12Вч	0,552	91	0,184
12Еч	0,583	102	0,178
12Еч-сф	0,436	114	0,153

Таблица 7. Характеристики пористой системы катализаторов смешения

4.1.1 Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша

Все катализаторы были активированы в токе водорода при 400 °С и подвергнуты разработке — постепенному повышению температуры со 170°С до оптимальной в токе синтез-газа, подаваемого со скоростью 1000 ч⁻¹ в режиме stop-and-go. Оптимальной температурой считали ту, при которой производительность катализатора по углеводородам C_{5+} , как и их выход с 1 м³ синтез-газа, приведенного к нормальным условиям (273K, 760 мм Hg), были наибольшими. В том случае, если производительность и выход при двух температурах были близки, оптимальной считали температуру, при которой селективность образования углеводородов C₅₊ была выше. Далее начинали повышение скорости синтезгаза с шагом 1000 ч⁻¹ в день. Если при этом конверсия СО снижалась более, чем на 10 % отн., дополнительно повышали температуру на 3-6°С в день в зависимости от степени падения конверсии. Кроме того, по степени снижения конверсии СО при повышении скорости газа оценивали целесообразность дальнейшего повышения скорости и температуры. Такая методика эксперимента была выбрана, исходя из особенностей синтеза Фишера-Тропша, который был сразу разработан как промышленный со всеми показателями и оценками, характерными для промышленных процессов, поскольку направление проекта, в рамках которого была выполнена эта работа, заключалось в альтернативной отечественной создании технологии получения компонентов синтетического жидкого топлива.

Протоколы разработки и последующего тестирования всех катализаторов приведены в Приложении 1 (Протоколы 1–6).

Из графика, приведенного на рис. 20а, видно, что катализатор на основе сферического алюминия, не содержащий цеолит, работал в более низком диапазоне температур, чем его аналог на основе чешуйчатого алюминия. Вероятно, это связано, в частности, с объемом макропор, который у катализатора 12Вч выше в 2,75 раза, чем у

12Всф, поскольку интенсификация массообмена на поверхности гранул при повышении нагрузки по синтез-газу легче происходит в порах большого размера (рис. 20б). Введение цеолита в состав катализатора приводит к снижению диффузионных ограничений за счет снижения среднего молекулярного веса образующихся углеводородов благодаря крекингу на кислотных центрах, а, следовательно, и снижению оптимальной температуры синтеза, особенно при высоких скоростях синтез-газа.



Рис. 20. Зависимость оптимальной температуры синтеза от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)

Из данных, приведенных на рис. 21, видно, что конверсия СО снижается при повышении скорости синтез-газа, причем введение теплопроводящей добавки не только приводит к ее увеличению, но и позволяет повысить нагрузку по синтез газу в 6 раз при снижении этого показателя всего на 30-35% отн. Интересно отметить, что при 1000–3000 ч⁻¹ зависимость конверсии СО от объема макропор имеет восходящий характер, при 4000– 5000 ч^{-1} — восходящий для макропор объемом менее 0,4 см³/г и нисходящий в диапазоне 0,5–0,6 см³/г, а при 6000 1/ч — нисходящий во всем диапазоне. Сделанное наблюдение позволяет предположить, что в диапазоне 1000–3000 ч⁻¹ реакция протекает во внутридиффузионной области, тогда как повышение нагрузки по синтез-газу смещает ее во внешнедиффузионную область, поскольку исходные компоненты уже не успевают диффундировать в поры и реакция протекает только на активных центрах, расположенных на внешней поверхности гранул.

Действительно, удельная активность 1 г Со увеличивается при повышении скорости синтез-газа (рис. 22а), причем очевидно, что введение в состав катализатора

теплопроводящей добавки приводит к устойчивости катализаторов к нагрузке по синтезгазу, а введение чешуйчатого алюминия — еще и к дополнительному росту активности.



Рис. 21. Зависимость конверсии CO от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)



Рис. 22. Зависимость удельной активности от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)

При этом удельная активность Со линейно увеличивается с повышением объема макропор при 1000–3000 ч⁻¹, выходит на прямую около 0,4 см³/г при 4000 ч⁻¹ и имеет максимум при 5000–6000 ч¹, приходящийся также на ~0,4 см³/г (рис. 22б). Таким образом, объем макропор 0,43–0,45 см³/г и 4000 ч⁻¹ являются оптимальными условиями для участия максимального количества Со-содержащих центров во взаимодействии СО и H₂.

Производительность катализатора увеличивалась при повышении скорости синтезгаза только при введении в его состав теплопроводящей добавки особенно в области объема макропор выше 0,4 см³/г (рис. 23). Рост производительности при замене сферического алюминия на чешуйчатый в катализаторе, не содержащем цеолит, вероятно, объясняется увеличением объема макропор, приводящем к интенсификации массообмена за счет снижения вязкости пленки высокомолекулярных углеводородов при повышении температуры синтеза и облегчения их десорбции при повышении скорости синтез-газа. Введение в состав катализатора цеолита НВеtа приводит к росту производительности только в присутствии теплопроводящей добавки, вероятно, благодаря увеличению объема макропор, что способствует интенсификации массообмена не только за счет повышения температуры синтеза и скорости синтез-газа, но и за счет увеличения числа кислотных центров цеолита, доступных для адсорбции высокомолекулярных углеводородов для их крекинга.



Рис. 23. Зависимость производительности по углеводородам C₅₊ от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)

Производительность — это удельная величина, характеризующая возможности 1 г катализатора в образовании углеводородов C_{5+} , однако для правильной оценки возможностей каталитических систем необходимо сравнить также и выход углеводородов C_{5+} , демонстрирующий, какое количество этих продуктов каждый катализатор может произвести из 1 м³ синтез-газа. Из графиков, приведенных на рис. 24a, видно, что увеличение скорости синтез-газа приводит к снижению выхода углеводородов C_{5+} независимо от состава катализатора. Однако очевидно, что введение цеолита HBeta приводит к увеличению этого показателя, причем в присутствии теплопроводящей добавки в довольно широком диапазоне скоростей (2000–5000 ч⁻¹). Вероятно, это достигается

благодаря синергетическому влиянию теплопроводящей добавки и цеолита в H-форме на формирование макропористой системы, а, следовательно, и количество доступных для превращений углеводородов кислотных центров (рис. 24б). Интересно отметить, что наблюдаемый максимум выхода углеводородов C_{5+} , соответствующий объему макропор 0,44 см³/г, снижается при увеличении скорости синтез-газа, исчезая совсем при 6000 ч⁻¹. Вероятно, это является следствием того, что при таком коротком времени контакта в реакции задействованы только активные центры, расположенные на внешней поверхности.



Рис. 24. Зависимость выхода углеводородов C₅₊ от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)

Селективность образования углеводородов C_{5+} также снижалась с повышением скорости синтез-газа и увеличивалась при введении цеолита и теплопроводящей добавки в состав катализатора (рис. 25а). При этом этот показатель в меньшей степени, чем выход, зависел от объема макропор, хотя небольшой максимум в области 0,44 см³/г все-таки присутствует, наиболее заметный при 4000–5000 ч⁻¹ (рис. 25б).

Селективность образования метана наиболее заметно увеличивалась при повышении скорости синтез-газа в присутствии катализаторов, не содержащих теплопроводящей добавки — до 28–33% уже при 3000 ч⁻¹ (рис. 26а). В присутствии катализаторов, содержащих такую добавку и не содержащих цеолит, степень увеличения этого показателя была ниже — он достигал 30–35% только при 5000–6000 ч⁻¹. Введение цеолита в состав катализатора приводило к резкому снижению селективности образования CH₄ с 25–28 до 16–18% в синтезе при 1000 ч⁻¹, причем в присутствии теплопроводящей добавки метанообразование оставалось ниже 20% вплоть до 5000 ч⁻¹. Из данных, приведенных на рис. 266, видно, что объем макропор не оказывал решающего влияния на селективность

образования метана, которая несколько снижалась с его увеличением только при сравнении отдельно трех катализаторов, содержащих цеолит, и трех — не содержащих оного.



Рис. 25. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)



Рис. 26. Зависимость селективности образования метана от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)

Выход углеводородов C_2 – C_4 увеличивался при повышении скорости синтез-газа (рис. 27а), однако введение в состав катализатора теплопроводящей добавки снижало степень его роста. Введение цеолита в состав катализаторов, содержащих теплопроводящую добавку, приводило к повышению выхода этих продуктов с 17–27 до 28–40 г/м³. Стоит отметить, что объем макропор катализаторов, не содержащих цеолит, оказывал менее значительное влияние на выход углеводородов C_2 – C_4 , который немного снижался при его увеличении (рис. 27б). Увеличение объема макропор цеолит-содержащих

контактов приводило к росту выхода этих продуктов, причем максимум соответствовал объему макропор 0,44 см³/г.



Рис. 27. Зависимость выхода углеводородов C₂–C₄ от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)

Выход диоксида углерода увеличивался при повышении скорости синтез-газа в присутствии катализаторов, не содержащих теплопроводящую добавку, и снижался — содержащих ее (рис 28а). Наименьшее влияние скорость газа оказывала на выход CO₂ в присутствии катализаторов, содержащих цеолит и чешуйчатый алюминий, и бесцеолитный катализатор на основе сферического алюминия, отличающийся самым малым объемом макропор (рис. 28б). Таким образом, можно предположить, что CO₂ образуется преимущественно на Co-содержащих центрах, на которых происходят местные саморазогревы, и введение теплопроводящей добавки снижает вероятность их возникновения. Тогда как малый объем макропор благоприятствует образованию CO₂, вероятно, из-за отсутствия возможности отвода тепла в результате интенсивного массообмена, для которого необходим больший объем макропор.

Таким образом, введение в состав катализатора смешения на основе скелетного Со порошка алюминия с частицами в виде чешуек в качестве теплопроводящей добавки приводит к увеличению объема макропор, а в виде сфер — к его снижению. При этом для достижения наибольшей активности и производительности необходим объем макропор 0,4-0,45 см³/г и присутствие цеолита в Н-форме в составе катализатора, чтобы обеспечить интенсивный массообмен на поверхности гранул катализатора, а для достижения наибольшей селективности образования углеводородов C₅₊ первостепенную роль играет присутствие цеолита. Кроме того, интенсификация теплообмена с помощью

теплопроводящей добавки и массобмена с помощью цеолита позволяет увеличить нагрузку по синтез-газу, снижая вероятность местных саморазогревов, что способствует повышению производительности и снижению селективности метанообразования и выхода CO₂.



Рис. 28. Зависимость выхода CO₂ от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)

4.1.2 Влияние состава катализатора смешения на состав углеводородов С5+

Состав углеводородов C_{5+} также зависел и от состава катализатора, и от объема макропор, и от скорости синтез-газа, однако вклад каждого из этих параметров был различен. Из данных, приведенных на рис. 29–35, очевидно, что наибольшее влияние на состав углеводородов C_{5+} оказывает состав катализатора, а именно присутствие цеолита в H-форме: при этом увеличивается доля олефинов и изопарафинов и фракции C_5-C_{10} , а содержание н-парафинов углеводородов C_{11+} и вероятность роста цепи, рассчитанная для н-парафинов C_8-C_{17} , — снижаются. Увеличение скорости синтез-газа приводит к увеличению доли олефинов в углеводородах C_{5+} за счет снижения содержания не только н-парафинов, но и изопарафинов (рис. 29а, 30а, 31а).

Вероятно, это связано со снижением времени контакта, за которое олефины — продукты не только крекинга, но и первичные продукты СФТ — не успевают вступать в последовательные реакции. Это объясняет и снижение вероятности роста цепи, наблюдаемое при повышении скорости газа в присутствии всех катализаторов независимо от наличия в их составе цеолита (рис. 35а). При этом в углеводородах C_{5+} увеличивается доля углеводородов $C_{5-}C_{10}$, а C_{11+} — снижается, что особенно хорошо заметно в присутствии цеолит-содержащих катализаторов (рис. 32а, 33а, 34а). Это позволяет предположить, что

крекинг углеводородов СФТ протекает в основном на внешней поверхности катализатора так, что его продукты не успевают вступить в дальнейшие превращения.



Рис. 29. Зависимость содержания олефинов в углеводородах C₅₊ от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)



Рис. 30. Зависимость содержания н-парафинов в углеводородах C₅₊ от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)

Увеличение объема макропор приводит к повышению содержания олефинов в углеводородах C₅₊ в присутствии катализаторов, не содержащих цеолит в H-форме, и снижению с 0,35 до 0,44 см³/г — цеолитсодержащих (рис. 29б). Доля н-парафинов и изопарафинов зависела от объема макропор в обратном порядке, причем изопарафинов — в большей степени, особенно в присутствии цеолит-содержащих контактов (рис. 306, 316).

Доля фракции C_5-C_{10} в образующихся углеводородах C_{5+} мало зависела от объема макропор бесцеолитных катализаторов в синтезе при 1000–3000 ч⁻¹, немного повышаясь с

его увеличением при 4000–6000 ч⁻¹ (рис. 32). В присутствии цеолит-содержащих контактов доля фракции C₅–C₁₀ снижалась с увеличением объема макропор.



Рис. 31. Зависимость содержания изопарафинов в углеводородах C₅₊ от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)



Рис. 32. Зависимость содержания фракции C₅–C₁₀ в углеводородах C₅₊ от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)

Содержание фракции C_{11} – C_{18} в углеводородах C_{5+} , полученных в присутствии всех катализаторов, также определялось цеолитом в составе катализатора и мало зависело от объема макропор катализаторов, особенно при высоких скоростях синтез-газа (рис. 33б).

Доля высокомолекулярных углеводородов в продуктах синтеза в первую очередь определяется также присутствием цеолита в катализаторе, и мало зависит от объема макропор и теплопроводящей добавки, снижаясь при повышении скорости синтез-газа (рис. 34).



Рис. 33. Зависимость содержания фракции C₁₁–C₁₈ в углеводородах C₅₊ от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)



Рис. 34. Зависимость содержания фракции C₁₉₊ в углеводородах C₅₊ от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)

Вероятность роста цепи с образованием углеводородов C_8-C_{16} несколько снижается с увеличением объема макропор бесцеолитных катализаторов, что хорошо заметно при 4000–6000 ч⁻¹ и объясняется снижением времени контакта (рис. 35б). Увеличение объема макропор цеолитсодержащих катализаторов приводит к снижению вероятности роста цепи при 1000–2000 ч⁻¹ и увеличению — в остальном диапазоне скоростей синтез-газа. Вероятно, это объясняется влиянием теплопроводящей добавки, введение которой не только увеличивает объем макропор, но и улучшает отвод тепла от активных центров, что вместе с эффективным массообменом, обусловленным присутствием цеолита, благоприятствует не только первичному — в результате СФТ, — но и вторичному — в результате участия олефинов — росту цепи.



Рис. 35. Зависимость вероятности роста цепи от состава катализатора, скорости синтез-газа (а) и объема макропор катализатора (б)

Таким образом, состав углеводородов C_{5+} (как групповой, так и фракционный) определяется наличием в составе катализатора цеолита Веta в Н-форме, который, как минимум, катализирует реакции крекинга и изомеризации. Немаловажную роль играет и время контакта синтез-газа с поверхностью катализатора: увеличение скорости газа приводит к увеличению доли олефинов и углеводородов C_5-C_{10} и снижению — изомеров и углеводородов C_{11+} . При этом содержание высокомолекулярных продуктов снижается практически до 0. Вероятность роста цепи с образованием углеводородов C_8-C_{17} также снижается при введении цеолита в состав катализатора и повышении скорости синтез-газа. Влияние объема макропор на состав углеводородов C_{5+} было наименее значительным.

4.1.3 Влияние коэффициента теплопроводности гранул катализатора на показатели синтеза Фишера–Тропша

Коэффициент теплопроводности гранул катализаторов увеличивался в ряду (Вт/(м·К): 12RHB (0,71) > 12R (0,89) > 12Всф (1,61) > 12Еч-сф (2,0) > 12Еч (3,75) > 12Вч (4,99). Очевидно, что наиболее хорошо проводят тепло гранулы катализаторов на основе алюминия в виде чешуек, а замена 25 мас.% чешуек на сферы приводит к снижению коэффициента теплопроводности в 1,9 раза. Интересно отметить, что введение цеолита в состав катализаторов смешения приводит к снижению этого показателя примерно в 1,3 раза как в отсутствие теплопроводящей добавки, так и в присутствии чешуйчатого алюминия.



Рис. 36. Зависимость оптимальной температуры синтеза от коэффициента теплопроводности гранул и скорости синтез-газа

Вероятно, это объясняется более крупным размером частиц цеолита по сравнению с частицами Al₂O₃, образующихся из бемита при прокаливании, который снижает количество контактов между частицами алюминия.

Из графика, приведенного на рис. 36, видно, увеличение коэффициента теплопроводности с 0,71 до 1,61 Вт/(м·К) приводит к снижению оптимальной температуры синтеза, тогда как его дальнейший рост — к увеличению этого показателя, причем наиболее резкое изменение наблюдается при переходе от 1,61 до 2 Вт/(м·К). Возможно,

это связано, в частности, и с объемом макропор, который у катализаторов 12RBH, 12R и 12Всф, характеризующихся коэффициентом теплопроводности менее 2, ниже (0,2–0,35 см³/г), чем у 12Еч-сф, 12Еч и 12Вч (0,44–0,58 см³/г), поскольку массообмен протекает более интенсивно в порах большого размера.

Из данных, приведенных на рис. 37а, видно, что в целом конверсия СО снижается при повышении скорости синтез-газа, причем повышение коэффициента теплопроводности до 2 Вт/(м·К) приводит к ее увеличению. Однако очевидна и роль объема макропор: его увеличение, по-видимому, способствует отведению тепла от активных центров с продуктами реакции за счет интенсификации массообмена. Действительно, зависимость удельной активности Со от теплопроводности характеризуется наличием двух хорошо выраженных областей, соответствующих двум диапазонам объема макропор: 0,2-0,35 и 0,44-0,58 см³/г (рис. 376). Таким образом, удельная активность 1 г Со увеличивается при повышении объема макропор и коэффициента теплопроводности гранул, что наиболее очевидно при повышении нагрузки по синтез-газу, когда вероятность местных перегревов возрастает.

Производительность катализатора заметно увеличивалась с повышением скорости синтез-газа только при введении в его состав теплопроводящей добавки, особенно при достижении коэффициента теплопроводности 2 Вт/(м·К) (рис. 38а). Полученная закономерность совпадает и с влиянием объема макропор, что позволяет предположить связь тепло- и массообмена в грануле: введение в состав катализатора цеолита HBeta приводит к росту производительности только в присутствии теплопроводящей добавки,

вероятно, благодаря синергетическому влиянию коэффициента теплопроводности и объема макропор, которое способствует росту производительности не только за счет повышения температуры синтеза и скорости синтез-газа, но и за счет увеличения числа кислотных центров цеолита, доступных для реадсорбции высокомолекулярных углеводородов для последующего крекинга.



Рис. 37. Зависимость конверсии СО (а) и удельной активности Со (б) от коэффициента теплопроводности гранул и скорости синтез-газа

Так, из графиков, приведенных на рис. 376, видно, что увеличение коэффициента теплопроводности гранул приводит к росту выхода углеводородов С5+, однако с повышением скорости синтез-газа этот прирост становится не столь значительным. Кроме того, увеличение коэффициента теплопроводности с 2 до 4.99 Вт/(м К) приводит к некоторому снижению этого показателя (со 100 до 80 г/м³ при 2000ч⁻¹ и с 80 до 60 г/м³ при 4000 ч⁻¹), а при 6000 ч⁻¹ зависимость от теплопроводности гранул становится незначительной. Поскольку объем макропор также увеличивается при введении в состав катализатора чешуйчатого алюминия, то логично предположить, что выход углеводородов С₅₊ зависит не только от коэффициента теплопроводности гранулы, но и от отвода тепла с жидкими продуктами синтеза за счет интенсификации массообмена при увеличении объема макропор. Действительно, введение цеолита НВеta приводит к увеличению этого показателя, причем в присутствии теплопроводящей добавки в довольно широком диапазоне скоростей (2000–4000 ч⁻¹). Наблюдаемое при 6000 ч⁻¹ снижение зависимости выхода углеводородов С₅₊ от теплопроводности, вероятно, объясняется тем, что при таком коротком времени контакта в реакции участвуют активные центры, расположенные только на внешней поверхности гранул и роль теплопроводности гранулы незначительна.



Рис. 38. Зависимость производительности (а) и выхода углеводородов C₅₊ (б) от коэффициента теплопроводности гранул и скорости синтез-газа

Селективность образования углеводородов C_{5+} в меньшей степени зависела от коэффициента теплопроводности гранул (рис. 39а), однако его повышение приводило к снижению зависимости этого показателя от скорости синтез-газа. Так, в отсутствие теплопроводящей добавки селективность образования углеводородов C_{5+} снижалась с 55–70 % при 1000 ч⁻¹ до 37–39% при 3000 ч⁻¹, а в ее присутствии — с 55–60 % при 1000 ч⁻¹ до 40–45 % при 6000 ч⁻¹. При этом селективность образования метана заметно снижалась при введении цеолита в состав катализатора и зависела от коэффициента теплопроводности только при повышении нагрузки по синтез-газу, причем в большей степени в присутствии цеолит-содержащих контактов (рис. 39б).

Выход углеводородов C_2 – C_4 увеличивался при повышении теплопроводности гранул только в присутствии цеолит-содержащих катализаторов (рис. 40а), однако поскольку введение чешуйчатого алюминия в состав катализатора приводило к увеличению объема макропор в 1,3–1,9 раз, то наиболее вероятным объяснением роста выхода этих продуктов служит интенсификация массообмена, результатом которой явился вклад продуктов крекинга.

Выход диоксида углерода в целом снижался при повышении коэффициента теплопроводности гранул (рис 40б), однако наблюдается и явная зависимость и от объема макропор и от времени контакта. Таким образом, можно предположить, что CO₂ образуется на Co-содержащих центрах, причем местные саморазогревы этому благоприятствуют, а вероятность их возникновения снижается при введении теплопроводящей добавки. Смещение области протекания реакции с внутридиффузионной во внешнедиффузионную при снижении времени контакта также способствует снижению выхода СО₂.



Рис. 39. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ (а) и метана (б) от коэффициента теплопроводности гранул и скорости синтез-газа



Рис. 40. Зависимость выхода углеводородов C_2 – C_4 (а) и CO_2 (б) от коэффициента теплопроводности гранул и скорости синтез-газа

Таким образом, введение в состав катализатора смешения на основе скелетного Со в качестве теплопроводящей добавки порошка алюминия приводит к увеличению коэффициента теплопроводности гранул катализаторов, причем наибольший показатель получен при использовании частиц порошка металлического алюминия в виде чешуек. Однако для достижения наибольшей активности и производительности необходим объем макропор 0,4–0,45 см³/г и цеолит в Н-форме для достижения наибольшей селективности образования углеводородов C₅₊. Вероятно, повышение теплопроводности способствует росту устойчивости гранул к местным перегревам в условиях повышенной нагрузки по синтез-газа, а цеолит в H-форме и достаточный объем макропор обеспечивают интенсивный массообмен на поверхности гранул катализатора, что приводит к повышению производительности по углеводородам C₅₊ и снижению селективности метанообразования и выхода CO₂.

4.1.4 Влияние коэффициента теплопроводности гранул катализатора на состав углеводородов C5+

Из данных, приведенных на рис. 41–42, очевидно, что коэффициент теплопроводности оказывает заметное влияние на групповой состав углеводородов C_{5+} , полученных в присутствии всех катализаторов. Однако это влияние зависит от состава катализатора и может быть разделено на две группы: цеолит-содержащую и бесцеолитную. Интересно отметить, что в присутствии первой доля олефинов C_{5+} снижается при введении теплопроводящей добавки, причем с увеличением нагрузки по синтез-газу этот эффект уменьшается (рис. 41а), а в присутствии второй — наоборот, при повышении скорости газа эффект от введения теплопроводящей добавки возрастает, приводя к увеличению доли олефинов в более чем 6 раз (с 3 до 20 мас.%).





Если в первом случае полученные результаты можно объяснить снижением вероятности местных перегревов, которые из-за повышения температуры внутри гранулы могут приводить к увеличению вклада бимолекулярных реакций на кислотных центрах цеолита, то во втором единственным логичным объяснением кажется снижение времени контакта, за которое первичные продукты СФТ не успевают реадсорбироваться для дальнейших превращений. Доля н-парафинов при этом имеет обратную зависимость от коэффициента теплопроводности, хотя и менее выраженную (рис. 41б).



Рис. 42. Зависимость содержания изопарафинов в углеводородах C₅₊ от коэффициента теплопроводности

Доля изопарафинов В C_{5+} углеводородах снижалась при повышении теплопроводности гранул, что, вероятно, также связано с температурой внутри гранул, что наиболее заметно при низкой скорости синтез-газа (рис. 42). Тогда как при повышении скорости газа выход изомеров падает (что вполне очевидно) и перестает зависеть от времени контакта. Стоит отметить, что указанные зависимости наиболее ярко выражены в присутствии цеолит-содержащих контактов.

Доля фракции C₅–C₁₀ в образующихся углеводородах C₅₊ также зависела в основном от наличия цеолита в H-форме в составе катализатора и мало зависела от теплопроводности гранул в каждой группе катализаторов, несколько повышаясь с увеличением скорости синтез-газа (рис. 43а). Содержание фракции C₁₁–C₁₈ в углеводородах C₅₊, полученных в присутствии всех катализаторов, также определялось цеолитом в составе катализатора, однако зависело и от теплопроводности гранул, несколько увеличиваясь при повышении коэффициента теплопроводности в каждой из двух групп катализаторов (рис. 43б). Время контакта оказывало наиболее заметное влияние на образование этих продуктов в присутствии цеолит-содержащих катализаторов.

Доля высокомолекулярных углеводородов в продуктах синтеза в первую очередь определяется также присутствием цеолита в катализаторе, и мало зависит от теплопроводности гранул, снижаясь, однако, при повышении скорости синтез-газа (рис. 44а). Интересно отметить, что наиболее значительное влияние время контакта оказывало на выход углеводородов C₁₉₊ в присутствии бесцеолитного катализатора, характеризующегося наибольшим коэффициентом теплопроводности, вероятно, из-за более высоких оптимальных температур, отличающих этот катализатор.


Рис. 43. Зависимость содержания фракций C_5-C_{10} (а) и $C_{11}-C_{18}$ (б) в углеводородах C_{5+} от коэффициента теплопроводности



Рис. 44. Зависимость содержания углеводородов C₁₉₊ в жидких продуктах (а) и вероятности роста цепи (б) от коэффициента теплопроводности

Вероятность роста цепи с образованием углеводородов C_8-C_{16} также зависела в первую очередь от присутствия цеолита в составе катализатора, снижаясь при повышении теплопроводности гранул и скорости синтез-газа (рис. 446). Однако можно отметить некоторое увеличение вероятности роста цепи в присутствии цеолитсодержащих катализаторов в синтезе при 3000–6000 ч⁻¹ при повышении теплопроводности гранул, вероятно, за счет улучшения отвода тепла от активных центров, что вместе с эффективным массообменом, обусловленным присутствием цеолита, благоприятствует не только первичному — в результате СФТ, — но и вторичному — в результате участия олефинов — росту цепи.

Таким образом, состав углеводородов C_{5+} (как групповой, так и фракционный) определяется наличием в составе катализатора цеолита Веta в Н-форме, который, как минимум, катализирует реакции крекинга и изомеризации. Немаловажную роль играют температура синтеза, которая в первую очередь зависит от теплопроводности гранул (см. рис. 35), и скорость синтез-газа: повышение этих параметров приводит к увеличению доли олефинов и углеводородов $C_{5-}C_{10}$ и снижению — изомеров и углеводородов C_{11+} .

4.1.5 Влияние цеолита на деградацию металлического алюминия в условиях синтеза

В таблице 8 приведены данные о содержании теплопроводящей добавки — металлического алюминия — в катализаторах смешения до и после 100–120 ч синтеза. В присутствии катализаторов, не содержащих цеолит в Н-форме, в гидротермальных условиях синтеза окислилось не менее 39 % металлического алюминия. Причем сферический алюминий был более устойчивым к условиям синтеза, вероятно, благодаря большей толщине оксидной пленки на его поверхности (содержание алюминия в исходном порошке с частицами в виде чешуек 83 мас. %, в виде сфер — 95 мас.%). Еще одним объяснением может служить низкая удельная поверхность сферического алюминия (~5 M^2/Γ) по сравнению с чешуйчатым (~20 M^2/Γ).

В катализаторах на основе цеолита HBeta потери металлического алюминия за время синтеза были значительно ниже — 2–5 % (табл. 8).

Катацизатор	Содержание а	Потери,	
Ratamisatop	До синтеза	После синтеза	отн. %
12Всф	46	28	39
12Вч	38	14	63
12Еч	37	35	5
12Еч-сф	41	40	2

Таблица 8. Сравнительные данные о содержания металлического алюминия в катализаторах до и после синтеза

Таким образом, цеолит в Н-форме препятствует окислению теплопроводящей добавки, что может быть связано с конкурентной адсорбцией углеводородов и воды на цеолите. Поскольку высокомодульные цеолиты в Н-форме, как правило, относят к гидрофобным, а, следовательно, олеофильным, так как предпочитают адсорбировать углеводороды из их смесей с водой [295–300, 302, 304], то можно предположить, что в присутствии олеофильного HBeta пленка образовавшихся углеводородов закрывает поверхность катализатора от проникновения паров воды и препятствует окислению металлического алюминия.

В заключение этой главы можно сформулировать некоторые предварительные выводы:

1. Введение в состав катализатора смешения на основе скелетного Со в качестве теплопроводящей добавки порошка алюминия приводит к увеличению коэффициента теплопроводности гранул катализаторов, причем наибольший показатель получен при использовании частиц порошка металлического алюминия в виде чешуек.

2. Для достижения наибольшей активности и производительности необходим объем макропор 0,4–0,45 см³/г и цеолит в Н-форме. Последний также способствует повышению селективности образования углеводородов C₅₊.

3. Теплопроводность способствует повышению устойчивости гранул катализатора к местным перегревам, а цеолит в Н-форме и достаточный объем макропор обеспечивают интенсивный массообмен на поверхности гранул катализатора.

4. Цеолит в Н-форме препятствует окислению теплопроводящей добавки благодаря своей олеофильности, способствуя образованию на поверхности катализатора пленки углеводородов, которая защищает ее от проникновения паров воды и препятствует деградации катализатора из-за окисления теплопроводящей добавки — металлического алюминия.

5. Состав углеводородов C₅₊ определяется наличием в составе катализатора цеолита в H-форме, который катализирует реакции крекинга и изомеризации, что приводит к снижению доли высокомолекулярных углеводородов до 0–2 мас.%. При этом повышение температуры синтеза и снижение времени контакта приводит к увеличению доли олефинов и углеводородов C₅–C₁₀ и снижению — изомеров и углеводородов C₁₁₊.

4.2 Катализаторы смешения: влияние типа Н-цеолита

В данном разделе обсуждаются катализаторы, полученные влажным смешением связующего (20 мас. %), цеолита в Н-форме (10 мас. %), теплопроводящей добавки (смеси порошкообразного металлического алюминия с частицами в виде чешуек и сфер — 50 мас. %, соответственно 37,5 и 12,5 мас. %) и порошкообразного скелетного кобальта (20 мас. %) с последующей экструзией пасты, выдерживанием на воздухе и прокаливанием, как было описано в Главе 3.1.1. Для исследования были выбраны типы цеолитов, которые наиболее часто применяются для переработки углеводородного сырья (см. Главы 2.2.3–2.2.5): HBeta, HY, HZSM-5, HMor производства компании "Zeolyst". Некоторые свойства цеолитов приведены в таблице 9.

Пористая система катализаторов на основе этих цеолитов была охарактеризована по сорбции азота и влагоемкости (табл. 10). Очевидно, что суммарный объем пор и удельная

поверхность катализаторов зависят от свойств порошкообразного цеолита. В частности, объем макропор, оцененный по влагоемкости, снижался в ряду (см³/г): 12Еч-сфНМог (0,543) > 12Еч-сфНҮ (0,518) > 12Еч-сф (0,436) > 12Еч-сфНZSM5 (0,383), совпадающем с рядом снижения размера частиц порошка цеолита (табл. 9). Удельная поверхность гранул, определенная по сорбции азота, снижалась в другом порядке (м²/г): 12Еч-сфНҮ (135) > 12Еч-сф (114) > 12Еч-сфНZSM5 (104) > 12Еч-сфНМог (91), несколько отличающемся от соответствующего ряда для исходных порошков цеолита, что может быть связано с определяющим вкладом микропор, в первую очередь теряющих доступность при контакте с гелем бемита, образующемся при пептизации кислотой.

Название	Тип	Модуль (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	Входные окна, Å	Строение ячейки	Удельная поверх- ность, м ² /г	ОКР ⁷ , нм	Размер частиц ⁸ , мкм
HBeta	BEA	38	6,6×6,7; 5,6×5,6	Тетрагон.	710	12±0,5	0,1–1
HY	FAU	60	7,4×7,4	Кубич.	720	94±4	0,5–1
HZSM-5	MFI	30	5,1×5,5; 5,3×5,6	Орторомб.	405	41±2	0,1–0,3
HMor	MOR	21	6,5×7,0; 2,6×5,7	Орторомб.	500	122±6	0,1–0,5

Таблица 9. Некоторые свойства цеолитов

	10	37	U			
	10	Xanaktenu	тики пористои	CUCTEMLI	KATATATATANA	смещения
гаолица	IU.	Maparioph	\mathcal{L}	CRUTCINIDI	Karamsaropob	Смещения
		1 1	1		1	

Название	Цеолит	Влагоемкость,	Удельная	Объем пор	Суммарный
		см ³ /г	поверхность	по ВЈН,	объем пор,
			(БЭТ), м ² /г	см ³ /г	см ³ /г
12Еч-сф	HBeta	0,436	114	0,153	0,589
12Еч-сфНҮ	HY	0,518	135	0,177	0,695
12Eч-cфHZSM5	HZSM-5	0,383	104	0,181	0,564
12Eч-сфHMor	HMor	0,543	91	0,163	0,706

Таким образом, удельная поверхность катализатора на основе морденита определялась в основном макропорами, а НҮ и HZSM-5 — мезо- и микропорами. Вероятно, значительный вклад в формирование пористой системы гранул катализаторов был сделан частицами исходных порошков цеолитов (табл. 10): так, конгломераты среднего размера, состоящие из крупных кристаллитов, характерные для цеолита HMor, способствовали получению наибольшего объема макропор и наименьшей удельной поверхности, средние размеры кристаллитов и маленькие их конгломератов, характеризующие HZSM-5, —

⁷ Рентгеновская дифракция

наименьшему объему макропор и наибольшему — мезопор. При этом использование цеолита HBeta, которому характерен наибольший разброс размеров конгломератов при наименьшем размере кристаллитов, привело к получению катализатора со средними объемом макропор и удельной поверхности и с наименьшим объемом мезопор.

4.2.1 Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша

Все катализаторы были активированы в токе водорода при 400 °С и подвергнуты разработке — постепенному повышению температуры со 170°С до оптимальной в режиме stop-and-go. Протоколы разработки и последующего тестирования всех катализаторов приведены в Приложении 1 (Протоколы 6–9).



Рис. 45. Зависимость оптимальной температуры синтеза от скорости синтез-газа и состава катализатора

Из графика, приведенного на рис. 45, видно, что оптимальная температура синтеза зависит не только от скорости синтез-газа, но и от типа цеолита, увеличиваясь как и при снижении времени контакта, так и в ряду 12Еч-сфHZSM5 > 12Еч-сф > 12Еч-сфHMor > 12Еч-сфHY.

Из данных, приведенных на рис. 46, видно, что конверсия СО снижается при повышении скорости синтез-газа, причем заметен вклад и объема макропор катализаторов. Можно отметить, что при 1000 ч⁻¹ зависимость конверсии СО от объема

макропор имеет нисходящий характер, при 2000–3000 ч⁻¹ — этот показатель мало зависит от объема макропор, а при 4000–6000 ч⁻¹ — восходящий для макропор объемом менее 0,45 см³/г и нисходящий в диапазоне 0,5–0,55 см³/г. Сделанное наблюдение позволяет предположить, что при 1000 ч⁻¹ реакция протекает во внутридиффузионной области, тогда как при повышении нагрузки по синтез-газу она все больше смещается во внешнедиффузионную область, причем зависимость конверсии СО от объема макропор перестает быть прямой — появляется максимум около 0,45 см³/г. Вероятно, это объясняется не только доступностью активных центров для исходных компонентов, но и вкладом цеолита в массообмен.

Действительно, удельная активность 1 г Со увеличивается при повышении скорости газа (рис. 47а), причем очевидно, что в диапазоне 4000–6000 ч⁻¹ именно присутствие

цеолита HBeta обеспечивает центрам Со наиболее благоприятные условия для повышения активности. При этом удельная активность Со снижается с увеличением объема макропор при 1000–3000 ч⁻¹ и характеризуется максимумом при ~0,45 см³/г при 4000–6000 ч⁻¹ (рис. 47б). Таким образом, наибольшая удельная активность Со-содержащих центров достигается при 5000 ч⁻¹ в присутствии катализатора на основе HBeta.



Рис. 46. Зависимость конверсии СО от скорости синтез-газа (а) и объема макропор цеолит-содержащих катализаторов (б)



Рис. 47. Зависимость удельной активности от скорости синтез-газа (а) и объема макропор цеолит-содержащих катализаторов (б)

Производительность по углеводородам C₅₊ увеличивалась при повышении скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов, причем наибольший показатель был получен в присутствии катализаторов на основе цеолита HBeta (490 г/(кг·ч)), а наименьший — HMor (330 г/(кг·ч)) (рис. 48а). При этом производительность снижалась при увеличении объема макропор, вероятно, из-за снижения времени контакта (рис. 48б).



Рис. 48. Зависимость производительности по углеводородам C₅₊ от скорости синтез-газа (а) и объема макропор цеолит-содержащих катализаторов (б)

Производительность — удельная величина, а для правильной оценки возможностей каталитических систем необходимо сравнить также и выход углеводородов C₅₊ из 1 м³ синтез-газа. Из графиков, приведенных на рис. 49а, видно, что увеличение скорости синтезгаза в целом приводит к снижению выхода углеводородов С5+ независимо от состава катализатора. Однако очевидно, что введение цеолитов HBeta и HZSM-5 в состав катализатора позволяет достичь наибольшего показателя — более 100 г/м³. При этом в присутствии катализаторов на основе 2-х других цеолитов выход целевых продуктов не превышал 80 г/м³. При этом увеличение объема пор оказывает скорее негативное влияние на этот показатель, однако можно отметить, что увеличение объема макропор снижает зависимость выхода углеводородов С₅₊ от времени контакта (рис. 49б). Вероятно, это с тем, что при повышении скорости газа реакция протекает связано во внешнедиффузионной области. Интересно отметить, что на рис. 30а хорошо видно, что повышение скорости газа с 4000 до 5000 ч⁻¹ практически не оказало влияние на этот показатель, вероятно, благодаря сдвигу основной реакции из внутридиффузионной во внешнедиффузионную область.

Селективность образования углеводородов C_{5+} снижалась с повышением скорости синтез-газа в значительно меньшей степени, особенно в диапазоне 1000–4000 ч⁻¹ (рис. 50а). Наиболее селективными также были катализаторы на основе цеолитов HBeta и HZSM-5, в присутствии которых этот показатель превышал 60%. Интересно отметить, что селективность образования целевых продуктов снижалась при увеличении объема макропор (рис. 50б).



Рис. 49. Зависимость выхода углеводородов C₅₊ от скорости синтез-газа (а) и объема макропор цеолит-содержащих катализаторов (б)



Рис. 50. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ от скорости синтез-газа (а) и объема макропор цеолит-содержащих катализаторов (б)

Селективность образования метана также мало зависела от скорости синтез-газа в диапазоне 2000–4000 ч⁻¹ в присутствии всех катализаторов, увеличиваясь при ее дальнейшем повышении (рис. 51а). Наиболее активными в метанообразовании были катализаторы на основе цеолитов НҮ и HMor — в их присутствии селективность его образования достигала 30 %, а в присутствии двух других в целом была близка к 20%. Из данных, приведенных на рис. 516, видно, что селективность образования метана повышалась при увеличении объема макропор.



Рис. 51. Зависимость селективности образования метана от скорости синтез-газа (а) и объема макропор цеолит-содержащих катализаторов (б)

Выход углеводородов C₂–C₄ увеличивался при повышении скорости синтез-газа в присутствии катализатора на основе цеолита HBeta и проходил через максимум при 2000– $3000 \, \text{ч}^{-1}$ — в присутствии остальных (рис. 52а). Увеличение объема макропор цеолит-содержащих контактов с 0,38 до 0,44 см³/г приводило к росту выхода этих продуктов с 20–22 до 30–44 г/м³ (рис. 52б), а дальнейшее увеличение объема макропор приводило к некоторому его снижению (до 24–29 г/м³).



Рис. 52. Зависимость выхода углеводородов C₂–C₄ от скорости синтез-газа (а) и объема макропор цеолит-содержащих катализаторов (б)

Выход диоксида углерода в целом снижался при повышении скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов: с наибольших 32–46 г/м³ при 1000–2000 ч⁻¹ до 5–10 г/м³ при 5000–6000 ч⁻¹ (рис 53а). Наименьший выход этого продукта во всем диапазоне

скоростей был получен в присутствии наиболее производительных и селективных катализаторов на основе цеолитов HBeta и HZSM-5. Влияние объема макропор на выход CO₂ нельзя назвать однозначным, однако можно отметить снижение роли макропор в его образовании при повышении скорости газа (рис. 53б).



Рис. 53. Зависимость выхода CO₂ от скорости синтез-газа (а) и объема макропор цеолит-содержащих катализаторов (б)

Таким образом, наиболее производительными и селективными из цеолитсодержащих катализаторов смешения на основе скелетного Со были катализаторы на основе цеолитов HBeta и HZSM-5, а наиболее активными — НҮ и HBeta. При этом объем макропор более 0,5 см³/г не благоприятствует росту производительности и селективности образования углеводородов C₅₊. Однако наиболее вероятно, что каталитические показатели в первую очередь зависят от свойств цеолита в составе катализатора.

4.2.2 Влияние типа цеолита и объема пор катализатора смешения на состав углеводородов C₅₊

Состав углеводородов С₅₊ также зависел от скорости синтез-газа и от свойств цеолита в составе катализатора, однако вклад каждого из этих параметров был различен.

Из данных, приведенных на рис. 54–60, очевидно, что наибольшее влияние на состав углеводородов C_{5+} оказывает тип цеолита в H-форме. Так, в присутствии катализатора на основе HZSM-5 образуется наибольшее количество олефинов C_{5+} и наименьшее — нпарафинов (рис. 54а, 55а). При этом наибольший выход изопарафинов C_{5+} был получен в присутствии катализаторов на основе HZSM-5 и HBeta (рис. 56а). Наименьшее количество олефинов и изопарафинов C_{5+} образовывалось в присутствии катализатора на основе цеолита HY. При этом фракционный состав углеводородов C_{5+} в меньшей степени зависел от свойств цеолита в составе катализатора смешения (рис. 57а, 58а, 59а), однако можно отметить, что наиболее тяжелые продукты образовывались в присутствии катализатора на основе цеолита НҮ, даже несмотря на наиболее высокую оптимальную температуру синтеза (рис. 44). При это наибольшая вероятность роста углеводородной цепи, рассчитанная для углеводородов с числом атомов C_8 – C_{16} , характеризовала продукты, полученные в присутствии катализатора на основе цеолитов НҮ и HZSM-5.



Рис. 54. Зависимость содержания олефинов в углеводородах C₅₊ от скорости синтез-газа (а) и объема макропор цеолит-содержащих катализаторов (б)



Рис. 55. Зависимость содержания н-парафинов в углеводородах C₅₊ от скорости синтез-газа (а) и объема макропор цеолит-содержащих катализаторов (б)



Рис. 56. Зависимость содержания изопарафинов в углеводородах C₅₊ от скорости синтез-газа (а) и объема макропор цеолит-содержащих катализаторов (б)

Увеличение скорости синтез-газа приводит к увеличению доли олефинов в углеводородах C_{5+} за счет снижения содержания не только н-парафинов, но и изопарафинов (рис. 54a, 55a, 56a). Вероятно, это связано со снижением времени контакта, за которое олефины — продукты не только крекинга, но и первичные продукты СФТ — не успевают вступать в последовательные реакции. Это объясняет и снижение вероятности роста цепи, наблюдаемое при повышении скорости газа в присутствии всех катализаторов (рис. 60a). При этом в углеводородах C_{5+} увеличивается доля углеводородов C_5 — C_{10} , а C_{11+} — снижается, что позволяет предположить, что крекинг углеводородов СФТ протекает в основном на внешней поверхности катализатора и его продукты не успевают реадсорбироваться, чтобы вступить в дальнейшие превращения (рис. 57a, 58a, 59a).

Увеличение объема макропор в целом приводит к снижению содержания олефинов в углеводородах C_{5+} в присутствии цеолит-содержащих катализаторов (рис. 54б). Доля нпарафинов и изопарафинов зависела от объема макропор в обратном порядке (рис. 55б, 56б). Однако во всех случаях точка, соответствующая 0,54 см³/г, выпадает из соответствующих закономерностей. Возможно, они объясняются другой причиной.

Зависимость фракционного состава от объема макропор также можно описать только с помощью трендов. Так, доля фракции C_5-C_{10} в образующихся углеводородах C_{5+} снижалась с увеличением объема макропор, причем при скорости синтез-газа выше 2000 ч⁻¹ (рис. 57б). Содержание фракции $C_{11}-C_{18}$ при этом увеличивалось, как и высокомолекулярных углеводородов (рис. 58б, 59б). Вероятность роста цепи с образованием углеводородов C_8-C_{16} снижается с увеличением объема макропор (рис. 60б).



Рис. 57. Зависимость содержания фракции C_5-C_{10} в углеводородах C_{5+} от скорости синтез-газа (а) и объема макропор цеолит-содержащих катализаторов (б)



Рис. 58. Зависимость содержания фракции C₁₁–C₁₈ в углеводородах C₅₊ от скорости синтез-газа (а) и объема макропор цеолит-содержащих катализаторов (б)

Таким образом, состав углеводородов C_{5+} (как групповой, так и фракционный) зависит в первую очередь от свойств цеолита в составе катализатора, вклад которого в продукты синтеза связан с его активностью в реакциях крекинга и изомеризации. Важную роль играет и время контакта синтез-газа с поверхностью катализатора: увеличение скорости газа приводит к увеличению доли олефинов и углеводородов $C_{5-}C_{10}$ и снижению — изомеров и углеводородов C_{11+} . Влияние объема макропор на состав углеводородов C_{5+} было не столь однозначным. Поэтому логично предположить, что одно из основных свойств цеолита, определяющее его роль в составе катализатора СФТ, — это кислотность [185–186, 233, 292, 344–345].



Рис. 59. Зависимость содержания фракции C_{19+} в углеводородах C_{5+} от скорости синтез-газа (а) и объема макропор цеолит-содержащих катализаторов (б)



Рис. 60. Зависимость вероятность роста цепи от скорости синтез-газа (а) и объема макропор цеолит-содержащих катализаторов (б)

4.2.3 Влияние кислотности цеолита в составе катализатора смешения на показатели синтеза Фишера–Тропша

Кислотность цеолитов, на основе которых были приготовлены Со катализаторы смешения, была оценена по количеству аммиака, десорбировавшегося в интервале температур 300–550°С (Глава 3.3.5), который относят к сильным центрам Бренстеда, и увеличивалась в ряду (мкмоль/г): НҮ (89) > HMor (160) > HBeta (394) > HZSM-5 (561).

Из графика, приведенного на рис. 61, видно, увеличение кислотности цеолитов с 89 до 561 мкмоль_{NH3}/г приводит к снижению оптимальной температуры синтеза. Вероятно, это



Рис. 61. Зависимость оптимальной температуры синтеза от кислотности цеолита и скорости синтез-газа

объясняется тем, что цеолиты, обладающие более высокой кислотностью, проявляют активность в превращении углеводородов СФТ при более низких температурах. Это способствует интенсификации массообмена на поверхности гранул, что и создает возможность вести процесс при более низких температурах.

Из данных, приведенных на рис. 62а, видно, что в целом конверсия СО мало зависит от кислотности цеолита в составе катализатора смешения и снижается при повышении скорости синтез-газа. Хотя в

диапазоне 1000–3000 ч⁻¹ удельная активность Со увеличивается с повышением количества кислотных центров, несмотря на снижение оптимальной температурой синтеза (рис. 62б). Однако при повышении нагрузки по синтез-газу влияние кислотности на этот показатель не столь очевидно, что, вероятно, связано с доступностью кислотных центров.



Рис. 62. Зависимость конверсии СО (а) и удельной активности Со (б) от кислотности цеолита и скорости синтез-газа

Производительность катализатора в целом увеличивается с повышением кислотности цеолита в составе катализатора и скорости синтез-газа, однако выше 4000 ч⁻¹ ее влияние не так очевидно, однако явно видны две группы: более производительная, в которую входят отличающиеся высокой кислотностью HZSM-5 и HBeta, и менее — на основе цеолитов HY и HMor с низкой кислотностью Бренстеда (рис. 63а).



Рис. 63. Зависимость производительности (а) и выхода углеводородов C₅₊ (б) от бренстедовской кислотности цеолита и скорости синтез-газа

Таким образом, при снижении времени контакта увеличивается роль доступность кислотных центров в обеспечении высокой производительности: из двух цеолитов в составе первой группы HBeta отличается большим диаметром входных окон (табл. 9), а из второй — НҮ. Из графиков, приведенных на рис. 63б, видно, что увеличение кислотности Бренстеда приводит к росту выхода углеводородов C₅₊, однако с повышением скорости синтез-газа этот прирост становится не столь значительным, но остается более значительным при использовании цеолитов с большими диаметрами входных окон.

Селективность образования углеводородов C₅₊ увеличивалась с ростом бренстедовской кислотности и в целом мало зависела от скорости синтез-газа (кроме HBeta) (рис. 64а). При этом селективность образования метана заметно снижалась при повышении кислотности и также мало зависела от скорости газа (рис. 64б). Также можно отметить положительное влияние на селективность катализатора и доступности кислотных центров цеолитов (табл. 9), на основе которых были приготовлены катализаторы смешения.

Выход углеводородов C₂–C₄ мало зависел от скорости газа и увеличивался при повышении бренстедовской кислотности цеолитов (рис. 65а), однако только в интервале 80–400 мкмоль_{NH3}/г, снижаясь в присутствии HZSM-5, характеризующегося 560 мкмоль_{NH3}/моль. Вероятно, это связано с наименьшим объемом макропор — 0,38 см³/г, отличающий катализатор на основе этого цеолита (табл. 10), который вместе с

наименьшими входными окнами цеолита (табл. 9) снижает вероятность вторичного крекинга продуктов крекинга первичного.



Рис. 64. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ (а) и метана (б) от бренстедовской кислотности цеолита и скорости синтез-газа



Рис. 65. Зависимость выхода углеводородов C_2-C_4 (а) и CO_2 (б) от бренстедовской кислотности цеолита и скорости синтез-газа

Выход диоксида углерода снижался с увеличением бренстедовской кислотности цеолита при 3000–6000 ч⁻¹ (рис 65б), однако при низких скоростях синтез-газа такой зависимости не наблюдается. Вероятно, это связано с тем, что CO₂ образуется на Сосодержащих центрах, при этом при снижении времени контакта происходит смещение области протекания реакции с внутридиффузионной во внешнедиффузионную, что способствует снижению выхода CO₂. Таким образом, увеличение количества кислотных центров Бренстеда на поверхности цеолитов и их доступности для реадсорбции углеводородов способствует повышению удельной активности, производительности и селективности катализаторов на их основе.

4.2.4 Влияние кислотности цеолита в составе катализатора смешения на состав углеводородов C₅₊

Из данных, приведенных на рис. 66–67, очевидно, что бренстедовская кислотность цеолитов, на основе которых были получены катализаторы, оказывает решающее влияние на групповой состав углеводородов С₅₊, полученных в их присутствии.



Рис. 66. Зависимость содержания олефинов (а) и н-парафинов (б) в углеводородах C₅₊ от бренстедовской кислотности цеолита

Так, доля олефинов в углеводородах C₅₊ увеличивается при повышении бренстедовской кислотности цеолита, несмотря на то, что оптимальная температура синтеза снижается (рис. 66а). Доля н-парафинов в углеводородах C₅₊ при этом снижается, также хорошо коррелируя с кислотностью Бренстеда (рис. 66б).

Доля изопарафинов в углеводородах C₅₊ возрастала при повышении бренстедовской кислотности цеолитов, входящих в состав катализатора смешения во всем диапазоне скорости синтез-газа (рис. 67).

Доля фракции C_5-C_{10} в образующихся углеводородах C_{5+} увеличивалась с 62–77 до 66–80 % при повышении бренстедовской кислотности цеолита с 89 до 160 мкмоль_{NH3}/г и мало зависела от нее в остальном диапазоне (рис. 68а). Содержание фракции $C_{11}-C_{18}$ в углеводородах C_{5+} мало зависело от бренстедовской кислотности, однако было несколько выше в присутствии цеолитов с большим диаметром входных окон (рис. 68б).



Рис. 67. Зависимость содержания изопарафинов в углеводородах C₅₊ от бренстедовской кислотности цеолита

Доля высокомолекулярных углеводородов в продуктах синтеза также зависела от бренстедовской кислотности, снижаясь при ее повышении (рис. 69а). Однако при повышении скорости синтез-газа можно отметить и влияние входных окон цеолита, а, следовательно, и доступность кислотных центров, расположенных в устьях пор цеолита.

Вероятность роста цепи с образованием углеводородов C_8 — C_{16} в целом зависела от бренстедовской кислотности цеолитов, увеличиваясь с ее повышением (рис. 69б). Однако нельзя не отметить и вклад

доступности этих центров, а именно возможность увеличения цепи не только в результате СФТ, но и в результате реакций с участием олефинов на кислотных центрах — по сумме этих факторов катализаторы можно расположить в следующий ряд: 12Еч-сфНМог (низкая кислотность, средний диаметр окон цеолита, большой объем макропор) > 12Еч-сф (высокая кислотность, средний диаметр окон цеолита, средний объем макропор) \approx 12Еч-сфНҮ (низкая кислотность, большой диаметр окон цеолита, большой объем макропор) > 12Еч-сфНҮ сфНZSM5 (высокая кислотность, низкий диаметр окон цеолита, малый объем макропор).



Рис. 68. Зависимость содержания углеводородов C₅–C₁₀ (а) и C₁₁–C₁₈ (б) в жидких углеводородах от бренстедовской кислотности цеолита



Рис. 69. Зависимость содержания углеводородов C_{19+} в жидких продуктах (а) и вероятности роста цепи (б) от бренстедовской кислотности цеолита

Таким образом, групповой состав углеводородов C_{5+} определяется бренстедовской кислотностью цеолита, на основе которого приготовлен катализатор: чем она выше, тем выше содержание в углеводородах C_{5+} продуктов крекинга и изомеризации — олефинов и изопарафинов. На фракционный состав и вероятность роста цепи углеводородов $C_{8-}C_{16}$ оказывает влияние сумма таких параметров, как количество бренстедовских центров и их доступность, обеспечиваемая как диаметром входных окон цеолита, так и объемом макропор катализатора на его основе. Немаловажную роль играет и скорость синтез-газа: ее повышение способствует росту доли олефинов и углеводородов $C_{5-}C_{10}$ и снижению — изомеров и углеводородов C_{19+} .

На основании анализа полученных результатов можно сделать следующие промежуточные выводы:

1. Введение теплопроводящей добавки в состав кобальтового катализатора смешения позволяет повысить нагрузку по синтез-газу и достичь высоких активности (более 100 мкмоль_{CO}/ Γ_{Co}) и производительности по углеводородам C₅₊ (до 500 г/(кг·ч)), что делает такой катализатор перспективным прототипом для создания промышленной формулы катализатора. Для этого необходимо обеспечить коэффициент теплопроводности гранул не менее 2 и не более 4 Вт/(м·К) и объем макропор около 0,45 см³/г.

2. Для устойчивой работы такого катализатора в гидротермальных условиях СФТ необходимо наличие в его составе цеолита в Н-форме, который предотвращает окисление теплопроводящей добавки за счет образования на поверхности гранул сплошной пленки углеводородов.

3. Другая функция цеолита в Н-форме в составе Со катализатора смешения — интенсификация массообмена благодаря снижению среднего молекулярного веса образующихся жидких углеводородов в результате крекинга высокомолекулярных продуктов и снижению вязкости за счет увеличения доли изомеров C₅₊.

4. Наиболее перспективным цеолитом для разработки промышленной формулы катализатора является HBeta: в присутствии катализатора на его основе достигнута удельная активность выше 100 мкмольсо/гсо и производительность около 500 г/(кг·ч) при селективности образования жидких углеводородов, содержащих менее 0,5 мас. % углеводородов C_{19+} , не менее 60 %. Преимущества этого цеолита определяются бренстедовской кислотностью, оцененной по количеству аммиака, десорбировавшегося в интервале 300–550°C, не менее 390 мкмоль_{NH3}/г, диаметром окон решетки не менее 6,5 Å и размером кристаллитов не более 25 нм, образующих частицы размером 0,1–1 мкм.

5. Основным недостатком катализаторов смешения является их низкая селективность, особенно в условиях повышенной нагрузки по синтез-газу: для наиболее производительного катализатора на основе цеолита HBeta этот показатель при 5000–6000 ч⁻¹ не превышал 50%.

Кроме того, несмотря на то, что катализаторы смешения на основе скелетного кобальта обладают такими преимуществами, как устойчивость массивного кобальта к гидротермальным условиям синтеза: он не укрупняет свои кристаллиты и не взаимодействует с подложкой как в пропиточных катализаторах, создают возможность повысить удельную активность кобальта, в их присутствии удобно изучать вклад отдельных компонентов катализатора, с точки зрения использования в промышленном масштабе они имеют ряд недостатков, которые связаны со стоимостью скелетного кобальта и его пирофорностью.

4.3 Катализаторы смешения и пропиточные: влияние способа введения кобальта

В данном разделе сравниваются катализаторы, полученные влажным смешением и пропиткой композитного носителя водным раствором нитрата кобальта. Первый был приготовлен из смеси связующего, порошка металлического алюминия с частицами в виде чешуек, цеолита, порошкообразного скелетного кобальта и жидкой фазы с последующей экструзией пасты, выдерживанием на воздухе и прокаливанием, как было описано в Главе 3.1.1. Носитель для пропиточного катализатора также был получен экструзией пасты, в состав которой входили все компоненты, перечисленные выше, кроме скелетного кобальта, с последующими стадиями выдерживания, высушивания и прокаливания, как описано в Главе 3.1.2. Кобальт вводили в две стадии, пропитывая готовый носитель водным

раствором Co(NO₃)₂·H₂O с последующим высушиванием на водяной бане и прокаливанием в токе воздуха при 250°C (Глава 3.1.2). При приготовлении пропиточного катализатора было сохранено соотношение цеолит:чешуйчатый алюминий, поскольку в предыдущей главе было показано, что именно эти компоненты определяют поведение катализатора в СФТ. Состав катализаторов по приготовлению приведен в таблице 11.

	Компоненты (мас. %)						
Название	Кобальт		Forum	Hoorum UD ata	Алюминий в		
	Скелетный	Из соли	БСМИТ	цеолит прета	виде чешуек		
12Еч	20	0	20	10	50		
11Ач-10	0	20	32	8	40		

Таблица 11. Состав катализаторов по приготовлению

Пористая система катализаторов была охарактеризована по сорбции азота и влагоемкости (табл. 12). Очевидно, что катализатор смешения имеет в 2,1 раза больший суммарный объем пор, чем пропиточный. Причем объем макропор последнего, оцененный по влагоемкости в соответствии с методикой, описанной в Главе 3.3.3, составлял 0,281 см³/г, что в 2,1 раз меньше, чем у катализатора смешения, а объем мезопор — 0,074 см³/г, что ниже в 2,4 раза. При этом удельная поверхность катализатора смешения была выше всего в 1,3 раза, чем у катализатора, полученного пропиткой.

Название	Влаго- емкость, см ³ /г	Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	Объем пор по ВЈН, см ³ /г	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	Содержание металлического Al, мас. %
12Еч	0,583	102	0,178	3,8	37
11Ач-10	0,281	79	0,074	10,1	25

Интересно отметить, что нанесение кобальта пропиткой привело к снижению доли алюминия, оставшемся в виде металла за время тестирования в СФТ, по сравнению с катализатором, приготовленном смешением: в первом случае за время приготовления в виде металла сохранилось 62 % алюминия, а во втором — 74 %. Вероятно, это связано с дополнительной кислотной обработкой при пропитке водным раствором соли и при разложении нитрата кобальта в процессе прокаливания в токе воздуха. Примечательно, что, несмотря на это, теплопроводность готовых гранул катализатора, полученного пропиткой, была в 2,7 раз выше, чем полученного смешением. Наиболее вероятным объяснением этого эффекта является образование более тесных контактов между отдельными частицами алюминия за счет снижения макропористости при удалении относительно крупных (10–15 мкм) и твердых частиц скелетного кобальта из материала для экструзии. Действительно, при сравнении микрофотографий торцевой поверхности гранул катализаторов, полученных смешением (рис. 70а) и пропиткой (рис. 70б), хорошо видно, что в последнем случае мы получаем более упорядоченную и плотную структуру композита, а, следовательно, и теплопроводящую сеть с большим количеством контактов.



Рис. 70. Электронные микрофотографии поверхности катализаторов 12Еч (а) и 11а10 (б)

4.3.1 Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша

Оба катализатора были активированы в токе водорода при 400 °С и подвергнуты разработке — постепенному повышению температуры со 170°С до оптимальной в режиме



Рис. 71. Зависимость оптимальной температуры синтеза от способа введения Со и скорости синтез-газа

stop-and-go. Протоколы разработки и последующего тестирования всех катализаторов приведены в Приложении 1 (Протоколы 6 и 10).

Из графика, приведенного на рис. 71, видно, что оптимальная температура синтеза, характеризующая катализатор, приготовленный пропиткой, на 10–15 °C ниже, чем для катализатора смешения. Интересно отметить, что при исследовании этой зависимости для ряда катализаторов смешения с разной теплопроводностью (рис. 36) было отмечено, что оптимальная температура синтеза растет с повышением коэффициента теплопроводности гранул, однако наибольший коэффициент теплопроводности не превышал 5 Вт/(м·К). Кроме того, нельзя исключать влияние теплопередачи при массообмене, которая зависит как от объема транспортных пор, так и от близости расположения разных активных центров — Со- и цеолит-содержащих. Другой способ введения кобальта — пропитка — способствовал получению материала с существенно более высоким коэффициентом теплопроводности и меньшим расстоянием между активными центрами (табл. 12), поэтому зависимость оптимальной температуры синтеза от коэффициента теплопроводности гранул другая. Вероятно, расстояние и расположение активных центров относительно друг друга и частиц теплопроводящего материала более важный параметр для отвода тепла реакции, чем собственно коэффициент теплопроводности (рис. 70).

Из данных, приведенных на рис. 72а, видно, что несмотря на более низкую оптимальную температуру конверсия СО в присутствии пропиточного катализатора была выше практически во всем интервале скоростей синтез-газа. При этом повышение скорости газа приводит к снижению этого показателя во обоих случаях. Так, в присутствии катализатора смешения конверсия CO с наибольших 79 %, полученных при 2000 ч⁻¹ снижается до 44 % уже при 5000 ч⁻¹, а пропиточного — с 82 % при 2000 ч⁻¹ до 49 при 6000 ч⁻¹. Удельная активность Со, наоборот, увеличивается при повышении скорости синтез-газа в присутствии обоих катализаторов (рис. 72б). В интервале скоростей 1000-4000 ч⁻¹ удельная активность катализатора смешения была выше, чем пропиточного. Однако при повышении скорости газа до 5000 ч⁻¹ активность пропиточного катализатора продолжала увеличиваться и превысила активность катализатора смешения на 15 мкмоль/(с · гсо). Вероятно, это связано с тем, что активные центры кобальта, расположенные на крупных частицах скелетного металла, становятся менее доступными для исходных веществ при снижении времени контакта, тогда как более мелкие частицы кобальта, нанесенные пропиткой, равномерно распределены на поверхности носителя и остаются доступными для исходных компонентов и при малых временах контакта.

Производительность обоих катализаторов в целом увеличивается с повышением скорости синтез-газа, однако ниже 4000 ч⁻¹ катализатор смешения был более производительным, тогда как повышение скорости до 5000 ч⁻¹ привело к снижению этого показателя с 412 до 312 г/(кг_{кт}·ч) в его присутствии и к повышению с 397 до 447 г/(кг_{кт}·ч) — в присутствии пропиточного катализатора (рис. 73а). Таким образом, при снижении времени контакта увеличивается роль доступность Со-содержащих центров в обеспечении высокой производительности, причем вклад объема макропор в обеспечении доступности

отсутствует, что объясняется смещением при снижении времени контакта основной реакции из внутридиффузионной области во внешнедиффузионную. Из графиков, приведенных на рис. 73б, видно, что выход углеводородов C₅₊ в присутствии пропиточного катализатора был выше практически во всем диапазоне скорости синтез-газа, причем в области низких времен контакта разница в этом показателе достигает 24 г/м³.



Рис. 72. Зависимость конверсии СО (а) и удельной активности Со (б) от способа введения Со и скорости синтез-газа



Рис. 73. Зависимость производительности в образовании углеводородов C₅₊ (а) и их выхода (б) от способа введения Со и скорости синтез-газа

Селективность катализатора, полученного пропиткой, в образовании углеводородов C₅₊ была выше, особенно в области высоких скоростей синтез-газа, и в целом мало зависела от скорости синтез-газа, составляя 56–62 % (рис. 74а). Тогда как селективность катализатора смешения изменялась в более широком диапазоне, составляя 44–60 %, причем

наибольшее значение было получено при 2000 ч⁻¹. При этом селективность образования метана в его присутствии также была ниже, составляя 17–23 % с максимумом при наибольшей для этого катализатора скорости подачи газа (рис. 74б). В присутствии пропиточного катализатора селективность метанообразования составляла 23–25 % и мало зависела от времени контакта. Вероятно, это объясняется меньшим размером частиц кобальта, нанесенного пропиткой, по сравнению с массивным кобальтом Ренея.



Рис. 74. Зависимость селективности образования углеводородов C_{5+} (а) и метана (б) от способа введения Со и скорости синтез-газа

Выход углеводородов C₂–C₄ в большой степени зависит от способа введения кобальта: в присутствии катализатора смешения этот показатель составлял 28–34 г/м³ с максимумом при 3000 ч⁻¹, а пропиточного — 16–25 г/м³ с максимумом при той же скорости газа (рис. 75а). Вероятно, это связано с более низким диапазоном рабочих температур (рис. 71), благодаря чему снижается вероятность протекания вторичного крекинга продуктов крекинга первичного.

Выход диоксида углерода в целом снижался при снижении времени контакта и был выше в присутствии пропиточного катализатора, достигая 29 г/м³ (рис 75б). В присутствии катализатора смешения выход CO₂ не превышал 18 г/м³. Вероятно, это также объясняется меньшим размером частиц кобальта, нанесенного пропиткой, по сравнению с частицами скелетного кобальта.

Таким образом, нанесение кобальта пропиткой привело к получению катализатора, отличающегося высокой теплопроводностью (10 Вт/(м·К) против 3,75 для катализатора смешения) и более плотной структурой, способствующей образованию большего количества контактов между частицами теплопроводящей добавки и активными центрами и активных центров разной природы между собой, что позволило снизить оптимальную

температуру синтеза на 10–15 °C и повысить активность, производительность и селективность Со-цеолитного катализатора в СФТ за счет повышения устойчивости к высоким нагрузкам по синтез-газу.



Рис. 75. Зависимость выхода углеводородов C_2 – C_4 (а) и CO_2 (б) от способа введения Со и скорости синтез-газа

4.3.2 Влияние способа введения Со на состав углеводородов С5+

Из данных, приведенных на рис. 76–77, очевидно, что способ введения Со в состав катализатора оказывает значительное влияние на групповой состав углеводородов С₅₊.





Так, доля олефинов в углеводородах C₅₊, полученных в присутствии пропиточного катализатора, была выше, чем в полученных в присутствии катализатора смешения: 5–31 и

9–40 мас. % соответственно (рис. 76а), что, вероятно, объясняется более низкой оптимальной температурой синтеза (рис. 71), при которой бимолекулярные реакции на кислотных центрах цеолита протекают с меньшей скоростью. При этом доля н-парафинов С₅₊ в жидких углеводородах, образовавшихся в присутствии пропиточного катализатора, была выше (рис. 76б). Увеличение скорости синтез-газа приводит к росту доли олефинов в углеводородах С₅₊ независимо от способа нанесения Со, а н-парафинов — снижению.

Доля изопарафинов в углеводородах C_{5+} , полученных в присутствии пропиточного катализатора в диапазоне 1000–3000 ч⁻¹, была ниже, чем в полученных в присутствии



Рис. 77. Зависимость содержания изопарафинов в углеводородах C₅₊ от способа введения кобальта

катализатора смешения (рис. 77), причем при снижении времени контакта эта разница уменьшалась так, что в диапазоне 4000–5000 ч⁻¹ количество изопарафинов C_{5+} практически не зависело от способа нанесения Со.

Групповой состав углеводородов С5+ в меньшей степени зависел от способа нанесения Co, однако количество образующейся в присутствии пропиточного катализатора фракции С5-С10 было все-таки немного ниже: 56-77 против 61-79 мас. % (рис. 78a). Содержание фракции $C_{11}-C_{18}$ В углеводородах С₅₊, полученных в присутствии

пропиточного катализатора, было заметно выше только в диапазоне 5000–6000 ч⁻¹ (рис. 78б). Можно предположить, что эти изменения связаны с объемом макропор, который у катализатора смешения выше в 2 раза (табл. 12), а, следовательно, кислотные центры цеолита в катализаторе смешения остаются более доступными для вторичных превращений углеводородов СФТ в условиях повышенной нагрузки по синтез-газу.

Вероятно, это же объясняет и более высокую долю высокомолекулярных углеводородов в жидких продуктах синтеза, полученных в присутствии пропиточного катализатора, которая составляла 2–5 мас. % против 1–3, полученных для катализатора смешения (рис. 79а).



Рис. 78. Зависимость содержания фракций C₅–C₁₀ (а) и C₁₁–C₁₈ (б) в углеводородах C₅₊ от способа введения кобальта



Рис. 79. Зависимость содержания углеводородов C₁₉₊ в жидких продуктах (а) и вероятности роста цепи (б) от способа введения кобальта

Характер зависимости группового состава углеводородов C_{5+} , полученных в присутствии пропиточного катализатора и катализатора смешения, от скорости синтез газа также немного отличался (рис. 78, 79а). В присутствии первого можно отметить наличие минимума или максимума, соответствующего 4000 ч⁻¹, что может свидетельствовать о смене области протекания реакций с внутридиффузионной на внешнедиффузионную и ограничению в результате этого доступности кислотных центров цеолита, связанной с меньшим объемом макропор (табл. 12).

Вероятность роста цепи с образованием углеводородов C₈–C₁₆ также зависела от способа введения кобальта или объема макропор и скорости синтез-газа, слегка снижаясь при ее увеличении в присутствии катализатора смешения и характеризуясь минимум — в присутствии пропиточного (рис. 796). Вероятно, это также связано с доступностью активных центров для вторичных превращений углеводородов.

Таким образом, групповой состав углеводородов C₅₊ зависел от способа введения кобальта в состав катализатора, который определял объем транспортных пор, а, следовательно, и количество доступных бренстедовских центров цеолита, особенно в условиях высоких скоростей синтез-газ.

На основании анализа результатов, описанных в этой главе, можно сделать следующие промежуточные выводы:

Коэффициент теплопроводности каталитических 1. гранул не является единственным параметром для получения высокоэффективного катализатора синтеза Фишера-Тропша: немаловажное значение имеет объем транспортных пор и расстояние между Со и цеолитными центрами, необходимые для обеспечения эффективного теплоотвода с жидкими продуктами синтеза, особенно в условиях коротких времен контакта. Для достижения ЭТОГО нанесение кобальта пропиткой является предпочтительным, поскольку такой катализатор отличается более плотной и упорядоченной текстурой, позволяющей повысить теплопроводность гранул катализатора до 10 Вт/(м·К) и уменьшить расстояние между Со и цеолитными активными центрами. Это позволяет в условиях повышенной нагрузки по синтез-газу практически при такой же производительности (470 г/(кг·ч)) повысить селективность образования жидких углеводородов с 48 до 58 %, что делает пропиточный катализатор перспективным прототипом для создания промышленной формулы.

2. Однако уменьшение объема макропор в 2 раза при переходе от смешения к пропитке (табл. 12) привело к снижению доли олефинов и увеличению — углеводородов С₁₉₊ в жидких продуктах синтеза, что свидетельствует о снижении интенсивности массообмена, связанной с числом доступных для реадсорбции углеводородов кислотных центров цеолита.

3. Изменение способа введения Со со смешения на пропитку привело к увеличению доли высокомолекулярных компонентов в жидких углеводородах до 4 мас.%.

4. Повысить интенсивность массообмена можно, изменяя плотность гранул, например, с помощью скорости экструзии носителя регулировать количество контактов

между частицами компонентов катализатора, или увеличивая долю цеолита в составе пропиточного катализатора и соответственно количество кислотных центров.

4.4 Оптимизация свойств пропиточного катализатора на основе металлического алюминия

4.4.1 Влияние скорости экструзии при формовании носителя

В данном разделе было изучено влияние скорости экструзии носителя для кобальтового катализатора на физико-химические характеристики носителя, показатели СФТ и состав продуктов синтеза. Экструзии подвергалась паста, в состав которой входили цеолит, теплопроводящая добавка — порошок металлического алюминия с частицами в виде чешуек, бемит и жидкая фаза, экструдат выдерживали на воздухе, высушивали, прокаливали и измельчали до гранул размером 2,5 × 2,5–3 мм, как описано в главе 3.1.2. Скорость экструзии составляла 0,59, 1,64, 2,36 или 2,94 мм/с. Кобальт вводили в две стадии



Рис. 80. Зависимость некоторых физикохимических характеристик носителей от скорости экструзии

с прокаливанием после каждой в токе воздуха при 250°С.

Пористая система носителей была охарактеризована гелиевой пикнометрией (рис. 80). Из приведенных данных видно, что объем пор носителей увеличивался с 0,52 до 0,58 см³/г при повышении скорости экструзии с 0,59 до 1,64 мм/с и снижался до 0,52 см³/г при 2,94 мм/с. Коэффициент теплопроводности при этом снижался с 5,3 до 4,3 Вт/(м·К) при увеличении скорости экструзии с 0,59 до 2,36 мм/с и повышался до 5,4 Вт/(м·К) при 2,94 мм/с.

4.4.1.1 Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша

Все катализаторы были активированы в токе водорода при 400 °С и подвергнуты разработке — постепенному повышению температуры со 170°С до оптимальной в режиме stop-and-go. Протоколы разработки и последующего тестирования всех катализаторов приведены в Приложении 1 (Протоколы 11–14). Из протоколов видно, что оптимальная температура синтеза не зависит от скорости экструзии носителя. Возможно, что количество контактов между частицами теплопроводящего материала не являются прямой функцией объема макропор и коэффициента теплопроводности. Из данных, приведенных на рис. 81а, видно, что конверсия СО в целом увеличивается при повышении скорости экструзии, причем степень влияния этого параметра снижается при увеличении скорости синтез-газа. При этом наибольшая конверсия (85–92 %) была получена при 2000 ч⁻¹, которая снижалась при снижении времени контакта до 50–61 %. Удельная активность Со при 1000 ч⁻¹ практически не зависела от скорости экструзии, составляя ~20 мкмоль/(с \cdot г_{со}), при 2000–5000 ч⁻¹ — увеличивалась с 40–67 до 42–70 мкмоль/(с \cdot г_{со}) и составляла около 80 мкмоль/(с \cdot г_{со}) при 6000 ч⁻¹ (рис. 81б).



Рис. 81. Зависимость конверсии СО (а) и удельной активности Со (б) скорости экструзии и скорости синтез-газа

Производительность всех катализаторов увеличивается с повышением скорости синтез-газа, однако если при 1000 ч⁻¹ она не зависела от скорости экструзии, то при 2000–4000 ч⁻¹ наибольший показатель был получен в присутствии катализатора, формование носителя для которого было выполнено при скорости экструзии 2,36 мм/с, а при 5000–6000 ч⁻¹ — в присутствии катализатора, приготовленного при скорости 1,64 мм/с (рис. 82а). При этом из графиков, приведенных на рис. 82б, видно, что выход углеводородов C₅₊ в меньшей степени зависел от скорости формования носителя в диапазоне 1000–4000 ч⁻¹, однако при 5000–6000 ч⁻¹ он был наибольшим также в присутствии катализатора, носитель которого был сформован при скорости экструзии 1,64 мм/с. Таким образом, производительность и выход целевого продукта зависят в большей степени от объема пористой системы носителя, чем от скорости экструзии, по крайней мере, при низких временах контакта.



Рис. 82. Зависимость производительности в образовании углеводородов C_{5+} (а) и их выхода (б) от скорости экструзии и скорости синтез-газа

Селективность образования углеводородов C_{5+} увеличивалась при повышении скорости формования носителя с 0,59 до 1,64–2,36 мм/с и несколько снижалась — при 2,94 мм/с, причем в присутствии катализатора, носитель которого формовали при 2,36 мм/с, наибольшая селективность (более 60%) была получена при 1000–4000 ч⁻¹, а при 1,64 мм/с — при 5000–6000 ч⁻¹ (рис. 83а). Следует отметить, что селективность образования целевого продукта мало зависела от скорости синтез-газа (кроме 6000 ч⁻¹) в присутствии катализатора, носитель для которого был получен при скорости экструзии 0,59 мм/с, а увеличение скорости формования приводило к повышению зависимости этого показателя от времени контакта. При этом селективность образования метана была наименьшей (19–23%) в присутствии катализатора, носитель для которого был скоростей, кроме 1000 ч⁻¹ (рис. 836). Селективность метанообразования в меньшей степени зависела от скорости синтез-газа именно в присутствии этого катализатора. Таким образом, селективность катализатора также зависит в большей степени от объема пор, чем от скорости экструзии, при которой был сформован носитель.

Выход углеводородов C₂–C₄ мало зависел от скорости экструзии и времени контакта, однако можно отметить, что несколько больший выход этих продуктов был получен в присутствии катализатора, носитель для которого был сформован при наибольшей скорости экструзии (рис. 84а). Выход диоксида углерода в целом увеличивался при повышении скорости экструзии при формовке носителя при синтезе в диапазоне 1000–4000 ч⁻¹, и снижался — при 5000–6000 ч⁻¹ (рис 84б). Однако можно отметить, что минимальным

этот показатель был преимущественно в присутствии катализатора, носитель которого был получен при скорости экструзии 1,64 мм/с. При снижении времени контакта выход CO₂ увеличивался в присутствии всех катализаторов.



Рис. 83. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ (a) и метана (б) от скорости экструзии и скорости синтез-газа



Рис. 84. Зависимость выхода углеводородов C₂–C₄ (a) и CO₂ (б) от скорости экструзии и скорости синтез-газа

Таким образом, увеличение скорости экструзии при формовании носителя для катализатора приводило к росту конверсии СО в основном за счет образования побочных продуктов синтеза — метана и диоксида углерода. Причем по сумме показателей оптимальной является скорость экструзии 1,64 мм/с, которая позволяет получить производительный и селективный катализатор, по крайней мере, при низких временах контакта. Интересно отметить, что коэффициент теплопроводности, характеризующий

носитель полученный при скорости экструзии 1,64 мм/с, был одним из наиболее низких в этой серии экспериментов — 4,4 Вт/(м·К) (рис. 80). Это позволяет предположить, что для создания высокопроизводительного в получении жидких углеводородов катализатора недостаточно обеспечить высокую теплопроводность гранул, необходим также достаточно большой объем пористой системы, поскольку в передаче тепла по грануле жидкие углеводороды принимают активное участие. Так, носитель, полученный при скорости экструзии 1,64 мм/с, характеризуется объемом пор 0,58 см³/г — одним из наибольших в этой серии катализаторов. Следовательно, для характеристики теплопроводящей сети, образованной контактами между частицами алюминия так, чтобы обеспечить объем пор, достаточный для интенсивного массообмена, будет правильно использовать показатель, рассчитанный по формуле:

 $S_{\text{TII}} = \tau \cdot C \cdot (1 - \rho / \rho_{\text{MCT}}),$

где $S_{\text{тп}}$ — коэффициент связности, который обратно пропорционален термическому сопротивлению единицы поверхности гранулы, Вт·мм²/(К·г);

 τ — температуропроводность гранулы, мм²/с;

C — теплоемкость гранулы, Вт·с/К;

 ρ — плотность гранулы, г/см³;

 $\rho_{\rm ист}$ — истинная плотность гранулы, г/см³.



Коэффициент связности, Вт·мм²/(г·К)

Рис. 85. Зависимость показателей СФТ при 5000 и 6000 ч⁻¹ от коэффициента связности

На рис. 85 приведены зависимости показателей синтеза, полученных при 5000 и 6000 ч⁻¹, от коэффициента связности, из которых видно, что его увеличение приводит снижению К конверсии CO. селективности метанообразования И выхода $C_{2}-C_{4}$. При углеводородов этом повышается селективность образования целевого продукта и выхода СО₂, а выход углеводородов С₅₊ в целом мало зависит от коэффициента связности в диапазоне 2,4–2,9 BT·MM²/(K· Γ).

4.4.1.2 Влияние скорости экструзии при формовании носителя на состав углеводородов С₅₊

Из данных, приведенных на рис. 86–87, видно, что влияние скорости экструзии при формовании носителя на групповой состав углеводородов C₅₊ снижается при увеличении скорости подачи синтез-газа.



Рис. 86. Зависимость содержания олефинов (а) и н-парафинов (б) в углеводородах C₅₊ от скорости экструзии и скорости синтез-газа

Так, доля олефинов в углеводородах С₅₊ снижается с ростом скорости экструзии, степень снижения при 1000 однако такого зависит от скорости газа: ч⁻¹ доля олефинов уменьшается с 17 до 5 мас.%, а при 6000 ч⁻¹ — с 39 до 38 мас.% (рис. 86а), что, вероятно, объясняется снижением доступности кислотных центров при уменьшении времени контакта. При этом доля н-парафинов С₅₊ увеличивалась при повышении скорости экструзии при скорости подачи газа 1000-4000 ч⁻¹, причем если при 1000 ч⁻¹ — с 55 до 71 мас.%, то при 4000 ч⁻¹ — всего с 36 до 32 мас.%, а при 5000-6000 ч⁻¹ она, наоборот, снижалась с 38 мас.% при скорости экструзии 0,59 мм/с до 36 мас. — 2,94 мм/с (рис. 86б). В целом увеличение скорости синтез-газа приводит к росту доли олефинов в углеводородах С₅₊ и снижению — н-парафинов.

Доля изопарафинов в углеводородах C_{5+} в меньшей степени зависела от времени контакта, однако при 1000–2000 ч⁻¹ снижалась с 28–30 до 24–28 мас.% с увеличением скорости экструзии, а при 3000–6000 ч⁻¹ — повышалась с 22–28 до 26–30 мас.% (рис. 87). Таким образом, активные центры, на которых протекает изомеризация, по-видимому, находятся на внешней поверхности катализатора, поэтому выход изопарафинов C_{5+} в
○1000 ■2000 ▲3000 □4000 **※5000** ●6000



Рис. 87. Зависимость содержания изопарафинов в углеводородах C₅₊ от скорости экструзии и скорости синтез-газа

меньшей степени зависит от диффузии, а, следовательно, области протекания процесса и времени контакта.

Фракционный состав углеводородов C_{5+} в целом также зависел от скорости экструзии при формовании носителя, причем в диапазоне скоростей газа 1000–3000 ч⁻¹ количество фракции C_5-C_{10} снижалось с 71–76 мас.% в присутствии катализаторов, полученных при скорости экструзии 0,59 мм/с, до 60–71 мас.% при 1,64 мм/с и увеличивалось до 68–75 мас.% при 2,94 мм/с (рис. 88а). В диапазоне 4000–6000 ч⁻¹ зависимость выхода этих компонентов от скорости формования носителя была другой:

выход увеличивался с 77-78 мас.% при 0,59 мм/с до 79-80 мас.% при 2,94 мм/с.

Содержание фракции C₁₁–C₁₈ было наибольшим (25–33 мас.%) в углеводородах C₅₊, полученных при 1000–3000 ч⁻¹ в присутствии катализаторов, носители для которых были сформованы при скорости экструзии 1,64–2,36 мм/с (рис. 88б). В остальном диапазоне времени контакта выход этих углеводородов мало зависел от скорости экструзии, составляя 18–23 мас.%.



Рис. 88. Зависимость содержания фракций C_5-C_{10} (а) и $C_{11}-C_{18}$ (б) в углеводородах C_{5+} от скорости экструзии и скорости синтез-газа

Доля высокомолекулярных углеводородов в жидких продуктах синтеза также была наибольшей в синтезе при 1000–3000 ч⁻¹ (2–8 мас.%) в присутствии катализаторов, полученных с использованием скорости экструзии 1,64 и 2,36 мм/с (рис. 89а).

Характер зависимости состава углеводородов C₅₊, полученных в присутствии катализаторов, носители которых были приготовлены с разной скорости экструзии, от скорости синтез-газа был близок: во всех случаях доля легких углеводородов C₅₊, обогащенных олефинами, увеличивалась при снижении времени контакта (рис. 87, 88а).



Рис. 89. Зависимость содержания углеводородов C₁₉₊ в жидких продуктах (а) и вероятности роста цепи (б) от скорости экструзии и скорости синтез-газа

Вероятность роста цепи с образованием углеводородов C₈–C₁₆ в большей степени зависела от скорости формования носителя для катализатора, причем при 1000–3000 ч⁻¹ наблюдался довольно большой разброс данных — от 0,7–0,76 при 3000 ч⁻¹ до 0,72–0,81 при 1000 ч⁻¹ (рис. 89б). Тогда как при 4000 ч⁻¹ вероятность роста цепи практически не зависела от скорости экструзии, составляя 0,7–0,72, а при 5000–6000 ч⁻¹ — не зависела от нее при 0,59–1,64 мм/с и снижалась при ее повышении до 2,94 мм/с.

Таким образом, зависимость состава углеводородов C₅₊ от скорости экструзии носителя для катализатора в большинстве случаев снижалась при уменьшении времени контакта, приближаясь к прямолинейной, что связано, вероятно, с диффузионными ограничениями, оставляющими доступными только поверхностные бренстедовские центры.

На основании анализа результатов, описанных в этой главе, можно сделать некоторые промежуточные выводы:

1. Варьированием скорости экструзии при формовании носителя для катализатора можно регулировать соотношение коэффициента теплопроводности и объема пор для создания оптимальной теплопроводящей сети, характеристикой которой может служить коэффициент связности, являющийся величиной обратно пропорциональной термическому сопротивлению единицы поверхности гранулы. Этот показатель не должен быть чересчур высоким, поскольку высокая плотность контактов частиц теплопроводящего компонента будет препятствовать отводу тепла с жидкими продуктами синтеза, и не должен быть на столько низким, чтобы препятствовать отводу тепла по контактам между частицами теплопроводящей добавки.

2. По сумме показателей СФТ оптимальной является скорость экструзии 1,64 мм/с, которая позволяет получить производительный и селективный катализатор, в том числе и при низких временах контакта. Коэффициент теплопроводности, характеризующий этот носитель, был одним из наиболее низких в этой серии экспериментов — 4,4 Вт/(м·К), а объем пор — одним из наибольших — 0,58 см³/г, при этом коэффициент связности составлял 2,57 Вт·мм²/(К·г).

3. Подтвержден сделанный в Главе 4.3 вывод о том, что коэффициент теплопроводности каталитических гранул не является единственным параметром для получения высокоэффективного катализатора синтеза Фишера–Тропша: немаловажное значение имеет объем транспортных пор, необходимый для обеспечения эффективного теплоотвода с жидкими продуктами синтеза, особенно в условиях коротких времен контакта.

4. В наших катализаторах интенсивный массообмен в гранулах достигается присутствием цеолита, который снижает средний молекулярный вес и вязкость образующихся жидких углеводородов. Поэтому количество кислотных центров Бренстеда, на которых протекают изомеризация и крекинг высокомолекулярных углеводородов, имеет большое значение для интенсификации массообмена. Варьировать их концентрацию можно, изменяя количество цеолита в катализаторе.

4.4.2 Влияние содержания цеолита

В данном разделе было изучено влияние содержания цеолита HBeta в кобальтовом катализаторе, полученном пропиткой композитного носителя водным раствором нитрата Со по методике, описанной в Главе 3.1.2, на физико-химические характеристики катализатора, показатели СФТ и состав продуктов синтеза. Носитель был получен экструзией пасты, в состав которой входили цеолит, теплопроводящая добавка — порошок металлического алюминия с частицами в виде чешуек, бемит и жидкая фаза, с

последующими стадиями выдерживания, высушивания и прокаливания. Содержание цеолита увеличивали за счет снижения доли бемита. Кобальт вводили в две стадии с прокаливанием после каждой в токе воздуха при 250°С. Состав катализаторов по приготовлению приведен в таблице 13.

Haapayyya	Компоненты (мас. %)					
пазвание	Кобальт	Бемит	Цеолит HBeta	Алюминий в виде чешуек		
11Ач-10	20	32	8	40		
11Ач-20	20	24	16	40		
11Ач-30	20	16	24	40		

Таблица 13. Состав катализаторов по приготовлению

Пористая система катализаторов была охарактеризована по сорбции азота и влагоемкости (рис. 90). Из приведенных данных видно, что объем макропор и удельная поверхность катализаторов увеличивались при повышении доли цеолита, а объем мезопор



Рис. 90. Зависимость некоторых физикохимических характеристик катализаторов от доли цеолита HBeta

коэффициент теплопроводности И Вероятно, объясняется снижались. это относительно крупными И твердыми частицами цеолита, что при увеличении их содержания в грануле приводит к увеличению объема макропор И, соответственно, снижению числа контактов между частицами теплопроводящей добавки, а, следовательно, к снижению коэффициента теплопроводности. Интересно, что объем мезопор не зависел от содержания цеолита, тогда как рост удельной поверхности прямолинейно связан с его количеством.

4.4.2.1 Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша

Все катализаторы были активированы в токе водорода при 400 °С и подвергнуты разработке — постепенному повышению температуры со 170°С до оптимальной в режиме stop-and-go. Протоколы разработки и последующего тестирования всех катализаторов приведены в Приложении 1 (Протоколы 10, 15–16).

Из графика, приведенного на рис. 91, видно, что оптимальная температура синтеза повышается при увеличении содержания цеолита в катализаторе. То есть для катализаторов, приготовленных пропиткой, соблюдается следующая закономерность:

снижение коэффициента теплопроводности приводит к росту оптимальной температуры



Рис. 91. Зависимость оптимальной температуры синтеза от доли цеолита в катализаторе и скорости синтез-газа

синтеза. Это объясняется снижением числа контактов между частицами теплопроводящей добавки в результате увеличения доли относительно крупных и кристаллов частиц цеолита. При исследовании аналогичной зависимости для катализаторов смешения с разной теплопроводностью было отмечено, что оптимальная температура синтеза, наоборот, повышением растет с коэффициента теплопроводности гранул (рис. 36). Другой способ введения кобальта пропитка способствовал получению материала с другим характером зависимости

оптимальной температуры синтеза от коэффициента теплопроводности гранул. Это позволяет предположить, что количество контактов между частицами теплопроводящего материала — косвенной характеристикой которого может служить объем макропор — не менее важный параметр для отвода тепла реакции, чем собственно коэффициент теплопроводности.

Из данных, приведенных на рис. 92а, видно, что конверсия СО определяется не долей цеолита в катализаторе, температурой синтеза и коэффициентом теплопроводности, а содержанием Со, которое во всех катализаторах одинаковое — 20 мас. % — и скоростью синтез-газа. При этом повышение скорости газа приводит к максимуму конверсии (82–87 %) при 2000 ч⁻¹, которая снижается при увеличении нагрузки по синтез-газу (до 62–66 % при 4000–5000 ч⁻¹ и 49–59 % при 6000 ч⁻¹) во всех случаях. Удельная активность Со, наоборот, увеличивается при повышении скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов (рис. 926). Интересно отметить, что в интервале скоростей 2000–5000 ч⁻¹ удельная активность катализаторов снижалась при увеличении доли цеолита в его составе, несмотря на более высокую температуру синтеза. Однако при 6000 ч⁻¹ удельная активность мало зависела от содержания цеолита, как и от температуры, составляя 76–86 мкмоль/(с \cdot гсо).

Производительность всех катализаторов увеличивается с повышением скорости синтез-газа, однако при 2000–4000 ч⁻¹ она снижалась при увеличении доли цеолита в катализаторе, тогда как повышение скорости до 5000–6000 ч⁻¹ привело к снижению влияния времени контакта на этот показатель, который составил 465–469 г/(кг_{кт}·ч) в присутствии

всех катализаторов (рис. 93а). Однако из графиков, приведенных на рис. 936, видно, что выход углеводородов C_{5+} в большей степени зависел от содержания цеолита в катализаторе, повышаясь с его увеличением, например, при 6000 ч⁻¹ с 55 до 70 г/м³, то есть более чем на 25 %. Таким образом, поскольку увеличение доли цеолита приводит к снижению плотности гранул катализатора, а, следовательно, и плотности засыпки, то, несмотря на одинаковую производительность единицы массы катализатора, производительность единицы объема катализатора (и реактора) будет также увеличиваться с ростом содержания цеолита, по крайней мере, в исследованном диапазоне концентраций.



Рис. 92. Зависимость конверсии СО (а) и удельной активности Со (б) от доли цеолита в катализаторе и скорости синтез-газа



Рис. 93. Зависимость производительности в образовании углеводородов C_{5+} (а) и их выхода (б) от доли цеолита в катализаторе и скорости синтез-газа

Селективность образования углеводородов C_{5+} в целом увеличивалась при повышении содержания цеолита HBeta в катализаторе и несколько снижалась с повышением скорости синтез-газа, составляя 54, 58 и 61 % при 6000 ч⁻¹, причем минимальное значение было получено в присутствии катализатора, содержащего 16 мас. % цеолита (рис. 94а). При этом селективность образования метана снижалась с ростом доли цеолита, однако при 5000–6000 ч⁻¹ наибольший показатель был получен в присутствии катализатора со средним количеством цеолита — 26–27 %, тогда как минимальная селективность образования метана составляла 17 % и была получена в присутствии катализатора 11Ач-30 при 2000 ч⁻¹ (рис. 94б). Поскольку образование метана связано в первую очередь с распределением частиц кобальта по поверхности многофункционального носителя, то можно предположить, что повышенное метанообразование при низких временах контакта катализатора со средним содержанием цеолита связано с минимальным объемом мезопор, характерным для этого катализатора (рис. 90).



Рис. 94. Зависимость селективности образования углеводородов C_{5+} (а) и метана (б) от доли цеолита в катализаторе и скорости синтез-газа

Выход углеводородов C_2 – C_4 , вероятно, также в большой степени зависит от объема мезопор — наибольший выход этих продуктов был получен в присутствии катализатора 11Ач-20, который характеризуется минимальным объемом мезопор (рис. 90), практически во всем диапазоне скоростей газа (рис. 95а). Интересно отметить, что катализатор, содержащий наибольшее количество цеолита, производил наименьшее количество углеводородов C_2 – C_4 , которое мало зависело от скорости синтез-газа. Вероятно, это объясняется количество минимальных протекают бимолекулярные реакции, в том числе и с участием низших олефинов, снижая вероятность их прямого гидрирования.

Выход диоксида углерода в целом снижался при снижении времени контакта (рис 95б). Однако при 1000 ч⁻¹ он увеличивался при повышении содержания цеолита в катализаторе, в диапазоне 3000–5000 ч⁻¹ — снижался, а при 6000 ч⁻¹ — опять увеличивался. И только в последнем случае можно сказать, что выход CO₂ зависит от температуры синтеза (рис. 91, 95б). В остальных случаях образование этого продукта, вероятно, зависело и от распределения частиц Со по размерам, и от скорости массообмена, поскольку CO₂ в исследованном диапазоне температур образуется только по реакции водяного газа (CO + $H_2O = CO_2 + H_2$), в которой в условиях СФТ активны только Со-содержащие центры [387], и именно эффективность массообмена определяет их доступность для этой реакции.



Рис. 95. Зависимость выхода углеводородов C_2 – C_4 (а) и CO_2 (б) от доли цеолита в катализаторе и скорости синтез-газа

Таким образом, увеличение содержания цеолита HBeta в катализаторе с 8 до 24 мас. % (в носителе — с 10 до 30 мас. %) позволило повысить выход углеводородов C_{5+} с 61–101 до 70–112 г/м³ (а, следовательно, и производительность объема катализатора) и селективность их образования с 56–62 до 61–68 %, за счет снижения селективности образования метана с 23–25 до 17–22 % и выхода углеводородов C_2 – C_4 с наибольших 25 до 18 г/м³.

4.4.2.2 Влияние содержания цеолита НВета на состав углеводородов C₅₊

Из данных, приведенных на рис. 96–97, очевидно, что доля цеолита в составе катализатора оказывает значительное влияние на групповой состав углеводородов C_{5+} . Так, доля олефинов в углеводородах C_{5+} увеличивается с ростом содержания цеолита, однако его увеличение в 2 раза оказало более заметное влияние, чем следующие 1,5 раза (рис. 96а), что, вероятно, объясняется количеством кислотных центров, доступных для бимолекулярных реакций. При этом доля н-парафинов C_{5+} в жидких углеводородах

снижалась при повышении доли цеолита в составе катализатора (рис. 966). Увеличение скорости синтез-газа приводит к росту доли олефинов в углеводородах C₅₊ независимо от содержания цеолита, а н-парафинов — снижению.



Рис. 96. Зависимость содержания олефинов (а) и н-парафинов (б) в углеводородах C₅₊ от доли цеолита в катализаторе и скорости синтез-газа

Доля изопарафинов в углеводородах C₅₊ увеличивалась с ростом концентрации цеолита в катализаторе (рис. 97), причем время контакта не оказывало решающего влияния



Рис. 97. Зависимость содержания изопарафинов в углеводородах C_{5+} от доли цеолита в катализаторе

на процесс изомеризации, хотя можно отметить некоторое уменьшение количества изопарафинов C₅₊ при его снижении.

Фракционный состав углеводородов С5+ также зависел от содержания цеолита в катализаторе, при этом количество фракции С₅-С₁₀ увеличивалось в большей степени при повышении доли цеолита с 8 до 16 мас. %, а дальнейшее повышение оказывала менее значительное влияние, особенно в области 98a). низких времен контакта (рис. Содержание фракции $C_{11}-C_{18}$ было C₅₊, минимальным В углеводородах

полученных в присутствии катализатора, содержащего 16 мас. % цеолита, при 4000–6000 ч⁻¹ (рис. 98б). Можно предположить, что увеличение доли цеолита, а вместе с этим и количества кислотных центров, способствует протеканию бимолекулярных реакций с

удлинением цепи: алкилирования и олигомеризации, причем их продукты не успевают подвергаться крекингу из-за высокой скорости газа.

Доля высокомолекулярных углеводородов в жидких продуктах синтеза также снижалась с повышением содержания цеолита в катализаторе, причем наиболее очевидная зависимость наблюдается при низких временах контакта (рис. 99а).



Рис. 98. Зависимость содержания фракций C_5-C_{10} (а) и $C_{11}-C_{18}$ (б) в углеводородах C_{5+} от доли цеолита в катализаторе и скорости синтез-газа



Рис. 99. Зависимость содержания углеводородов С₁₉₊ в жидких продуктах (а) и вероятности роста цепи (б) от доли цеолита в катализаторе и скорости синтез-газа

Характер зависимости состава углеводородов C₅₊, полученных в присутствии катализаторов с разным содержанием цеолита, от скорости синтез-газа был близок: во всех случаях наиболее легкие углеводороды C₅₊ образовывались при 4000 ч⁻¹ (рис. 98, 99а).

Причем начиная с этой скорости групповой состав углеводородов C₅₊ изменялся незначительно (рис. 96–97).

Вероятность роста цепи с образованием углеводородов C_8 – C_{16} также зависела от доли цеолита в катализаторе и скорости синтез-газа, слегка снижаясь при ее увеличении и характеризуясь минимумом при 4000 ч⁻¹ (рис. 99б). Вероятно, это связано с глубиной протекания вторичных превращений углеводородов, которая зависит и от количества кислотных центров, и от времени контакта.

Таким образом, групповой состав углеводородов C₅₊ зависел от содержания цеолита НВеtа в катализаторе, а, следовательно, и от количество доступных бренстедовских центров цеолита, особенно в условиях высоких скоростей синтез-газа.

На основании анализа результатов, описанных в этой главе, можно сделать некоторые промежуточные выводы:

1. Количество цеолита HBeta в составе Со катализатора СФТ определяет средний молекулярный вес образующихся жидких углеводородов. Причем увеличение количества доступных кислотных центров может способствовать протеканию реакций не только крекинга и изомеризации, но и алкилирования и олигомеризации. Кроме того, количество частиц цеолита HBeta, имеющих характерные размеры кристаллитов и их агломератов, может оказывать влияние как на объем макропор, так и количество контактов между частицами теплопроводящей добавки.

2. Подтвержден сделанный в Главе 4.3 вывод о том, что коэффициент теплопроводности каталитических гранул не является однозначным параметром для получения высокоэффективного катализатора синтеза Фишера–Тропша: немаловажное значение имеет объем транспортных пор, необходимый для обеспечения эффективного теплоотвода с жидкими продуктами синтеза, особенно в условиях коротких времен контакта. Таким образом, для создания высокопроизводительного катализатора СФТ необходимо найти компромисс между количеством контактов между частицами теплопроводящей добавки и объемом транспортных пор.

3. Для этого необходима оптимизация соотношения коэффициента теплопроводности и объема макропор, от которого зависит в том числе и количество доступных кислотных центров. Объем транспортных пор и количество контактов между частицами теплопроводящей добавки при постоянном составе катализатора можно варьировать, изменяя размер частиц, например, теплопроводящей добавки — чешуек металлического алюминия.

4.4.3 Влияние размера чешуек металлического алюминия

В данном разделе было изучено влияние размера чешуек металлического алюминия, используемого как теплопроводящая добавка в кобальтовом катализаторе, полученном пропиткой композитного носителя водным раствором нитрата Со по методике, описанной в Главе 3.1.2, на некоторые физико-химические характеристики катализатора, показатели СФТ и состав продуктов синтеза. Носитель был получен экструзией пасты, в состав которой входили цеолит HBeta, теплопроводящая добавка — порошок металлического алюминия с частицами в виде чешуек, бемит и жидкая фаза, с последующими стадиями выдерживания, высушивания и прокаливания. По приготовлению каждый катализатор содержал (мас. %): Со — 20, бемит — 16, цеолит — 24, порошок металлического алюминия — 40. Размер чешуек алюминия варьировали, изменяя марку и производителя пигментов алюминия, а их размер определяли по лазерной дифракции на приборе CILAS 1180. Кобальт вводили в две стадии с прокаливанием после каждой в токе воздуха при 250°C. Характеристики используемых порошков чешуйчатого алюминия приведены в таблице 14.

Название	Марка	Произролители	Dro MKM
катализатора	алюминия	производитель	D_{50} , MKM
11Ач-30	ПАП-2		20
11Ач-30-П1	ПАП-1	ГУСАЛ, ГОССИЯ	28
11Ач-30-Ч1	Type 1	Yingkou Tanyun Chemicals	25
11Ач-30-Ч2	Type 2	Research Institute Co., Ltd, China	34

Таблица 14. Характеристики порошков чешуйчатого алюминия



Рис. 100. Зависимость некоторых физикохимических характеристик катализаторов от размера чешуек металлического алюминия

Пористая система катализаторов была охарактеризована по сорбции азота И влагоемкости, а теплопроводность — методом лазерной вспышки (рис. 100). Из приведенных данных видно, что удельная поверхность катализаторов несколько снижалась при увеличении размера пигмента с 20 до 25 мкм, а его дальнейшее возрастание оказывало уже незначительное влияние. Увеличение размера частиц алюминия приводило к снижению объема макропор гранул катализатора и увеличению — мезопор, причем минимальный объем макропор был получен при

использовании чешуек 28 мкм, а мезопор — 20 мкм. Интересно отметить, что увеличение размера частиц теплопроводящей добавки в 1,7 раз (с 20 до 34 мкм) способствовало повышению коэффициента теплопроводности гранул в 1,5 раза (с 6,6 до 10 Вт/(м·К)).

4.4.3.1 Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша

Все катализаторы были активированы в токе водорода при 400 °С и подвергнуты разработке — постепенному повышению температуры со 170°С до оптимальной в режиме stop-and-go. Протоколы разработки и последующего тестирования всех катализаторов приведены в Приложении 1 (Протоколы 16–19). На графиках, которые будут описаны ниже, катализаторы расположены в порядке увеличения размера чешуек теплопроводящей добавки.

Из графика, приведенного на рис. 101, видно, что оптимальная температура синтеза в целом снижается при увеличении размера частиц алюминия (и, соответственно,

коэффициента теплопроводности), однако повышении скорости при синтез-газа влияние этого параметра снижается. Можно отметить, что также наименьшей температурой оптимальной BO всем скоростей диапазоне синтез-газа характеризуется катализатор, обладающий наибольшим объемом мезопор. Вероятно, для организации оптимального теплообмена гранулах катализатора необходимо В обеспечить не только количество контактов между частицами теплопроводящего материала, но и интенсивный массообмен в максимально возможном объеме, поскольку



Рис. 101. Зависимость оптимальной температуры синтеза от размера частиц алюминия в катализаторе и скорости синтез-газа

теплопередача в грануле осуществляется не только по твердым компонентам, но и по жидким продуктам.

Из данных, приведенных на рис. 102а, видно, что конверсия СО в первую очередь определяется не размером частиц теплопроводящей добавки в катализаторе, температурой синтеза или коэффициентом теплопроводности, а химическим составом пигментов алюминия, определенном способом производства (т.е. производителем), и скоростью синтез-газа: очевидно, что при скорости выше 2000 ч⁻¹ этот показатель в присутствии катализаторов на основе алюминия китайского производства превышал полученный в

присутствии катализаторов на основе алюминия производства РУСАЛ. При этом повышение скорости газа приводит к максимуму конверсии (88–94%) при 2000 ч⁻¹, которая снижается при увеличении нагрузки по синтез-газу (до 53–69% при 6000 ч⁻¹) во всех случаях. Удельная активность Со, наоборот, увеличивается при повышении скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов, однако если при 1000 ч⁻¹ влияние способа получения пигментов алюминия не так очевидно, то с увеличением нагрузки по синтез-газу это влияние становится очевидным (рис. 102б). Кроме того, интересно отметить, что удельная активность Со в целом повышается при увеличении размера частиц теплопроводящей добавки. Исследование состава исходных чешуек энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDS) показало наличие бора (~24 мас.%) в составе чешуек китайского производства. Это позволяет предположить, что химический состав алюминиевых чешуек оказывает влияние на размер частиц активного металла.



Рис. 102. Зависимость конверсии СО (а) и удельной активности Со (б) от размера частиц алюминия и скорости синтез-газа

Производительность всех катализаторов повышается с ростом скорости синтез-газа и при увеличении размера алюминиевых пигментов в составе катализатора (и, соответственно, коэффициента теплопроводности) (рис. 103а). Однако из графиков, приведенных на рис. 103б, видно, что выход углеводородов C_{5+} зависел от производителя пигментов при 1000 ч⁻¹, а при повышении нагрузки по синтез-газу становится более очевидным влияние коэффициента теплопроводности, а выше 4000 ч⁻¹ — и объема макропор. Таким образом, в условиях высоких скоростей газа производительность объема катализатора зависит не только от коэффициента теплопроводности, но и от условий массообмена.



Рис. 103. Зависимость производительности в образовании углеводородов C₅₊ (а) и их выхода (б) от размера частиц алюминия и скорости синтез-газа

Селективность образования углеводородов С₅₊ при 1000 ч⁻¹, вероятно, зависела от суммы физико-химических характеристик гранул и химического состава компонентов катализатора, в частности, теплопроводящей добавки, однако можно выделить влияние объема макро- и мезопор: катализатор, характеризующийся наибольшим объемом мезопор, был наименее селективным (рис. 104а). В целом селективность образования целевых продуктов снижалась при повышении скорости синтез-газа выше 4000 ч⁻¹ и была наибольшей в присутствии катализатора 11Ач-30 на основе наиболее мелких чешуек ПАП-2. который характеризуется наименьшим коэффициентом теплопроводности И наименьшим объемом мезопор. Этот же катализатор отличался наименьшей селективностью в образовании метана (рис. 104б). Интересно отметить, что наиболее активным в метанообразовании был катализатор, характеризующийся наибольшим объемом мезопор.

Выход углеводородов C₂–C₄, вероятно, также зависит от способа производства и химического состава алюминиевых пигментов — наибольший выход этих продуктов был получен в присутствии катализатора 11Ач-30-Ч1 на основе пигментов китайского производства, который кроме всего прочего характеризуется наибольшим объемом мезопор, а наименьший — 11Ач-30 производства РУСАЛ, отличающийся наименьшим объемом мезопор и наименьшим коэффициентом теплопроводности, практически во всем диапазоне скоростей газа (рис. 105а).

158



Рис. 104. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ (а) и метана (б) от размера частиц алюминия и скорости синтез-газа



Рис. 105. Зависимость выхода углеводородов C₂–C₄ (а) и CO₂ (б) от размера частиц алюминия и скорости синтез-газа

Выход диоксида углерода в целом снижался при снижении времени контакта (рис 1056). Однако при 1000 ч⁻¹ он был выше в присутствии катализаторов на основе чешуек российского производства, а в остальном диапазоне — китайского. Причем очевидно, что выход CO₂ в меньшей степени зависит от температуры синтеза, поскольку при всех скоростях она была наименьшей в присутствии катализатора 11Ач-30-Ч1.

Таким образом, селективность катализатора и состав продуктов синтеза, вероятно, зависели от способа получения и химического состава алюминиевых пигментов в большей

степени, чем от их размера, поэтому влияние размера частиц логично оценивать только в парах 11Ач-30–11Ач-30-П1 и 11Ач-30-Ч1–11Ач-30-Ч2.

Следовательно, увеличение размера частиц алюминия приводит к увеличению коэффициента теплопроводности гранул, снижению конверсии СО и выхода углеводородов С₅₊, а также повышению удельной активности и производительности. При этом селективность катализаторов практически не зависела от размера частиц теплопроводящей добавки.

4.4.3.2 Влияние размера чешуек металлического алюминия на состав углеводородов С5+

Из данных, приведенных на рис. 106–107, очевидно, что размер чешуек металлического алюминия в составе катализатора не оказывает значительного влияния на групповой состав углеводородов C₅₊, который в первую очередь зависит от химического состава теплопроводящей добавки.



Рис. 106. Зависимость содержания олефинов (а) и н-парафинов (б) в углеводородах C₅₊ от размеров частиц алюминия и скорости синтез-газа

Так, доля олефинов в углеводородах C_{5+} , образовавшихся при 1000–3000 ч⁻¹ в присутствии катализаторов на основе порошков алюминия китайского производства, содержащих бор, была заметно ниже (6–29 мас.%), чем при использовании катализаторов на основе российских порошков (10–33 мас.%), причем увеличение скорости газа до 6000 ч⁻¹ практически нивелировало это влияние (рис. 106а), что, вероятно, объясняется изменением области протекания реакции при снижении времени контакта реагентов с поверхностью катализатора. При этом доля н-парафинов C_{5+} в жидких углеводородах увеличивалась при использовании в составе катализатора бор-содержащих чешуек алюминия (рис. 1066). Увеличение скорости синтез-газа приводит к росту доли олефинов в углеводородах C_{5+} независимо от химического состава порошков алюминия, а н-парафинов — снижению.



Рис. 107. Зависимость содержания изопарафинов в углеводородах C₅₊ от размера частиц алюминия

Доля изопарафинов в углеводородах C₅₊, образовавшихся В присутствии катализаторов на основе бор-содержащих чешуек при 1000 ч⁻¹, была значительно ниже полученной в присутствии катализаторов на основе чешуек производства РУСАЛ (13-16 против 28-32 мас.%), однако с ростом скорости газа влияние химического состава теплопроводящей добавки снижалось (рис. 107), причем можно отметить некоторое уменьшение содержания изопарафинов С5+ при увеличении размера чешуек (а, следовательно, и коэффициента теплопроводности).

Фракционный состав углеводородов С5+ зависел и от химического состава алюминий-содержащих чешуек и от их размера (рис. 108–109). Так, химический состав чешуек наиболее заметное влияние оказывал при 1000 ч⁻¹: в присутствии катализаторов на основе бор-содержащих чешуек доля фракции С₅–С₁₀ была ниже, а С₁₁₊ — выше, чем в случае «чистых» алюминиевых чешуек. При этом увеличение скорости газа повышало роль размера частиц алюминия: с его повышением снижалась доля легкой фракции в жидких продуктах и увеличивалась — высокомолекулярных продуктов (рис. 108а, 109а), что объясняется, вероятно, снижением температуры активных центров за счет повышения фракции С₁₁-С₁₈ было коэффициента теплопроводности гранул. А содержание минимальным В углеводородах С₅₊, полученных в присутствии катализатора, характеризующегося наибольшим объемом мезопор, при 3000-6000 ч⁻¹ (рис. 108б). Характер зависимости состава углеводородов С5+, полученных в присутствии катализаторов с разным содержанием цеолита, от скорости синтез-газа был близок: во всех случаях наиболее легкие углеводороды C_{5+} образовывались выше 3000 ч⁻¹ (рис. 108, 109а).

Вероятность роста цепи с образованием углеводородов C_8-C_{16} в большей степени зависела от размера чешуек алюминия в составе катализатора, возрастая с его увеличением (рис. 109б). Вероятно, это также связано со интенсификацией теплообмена в грануле благодаря повышению коэффициента теплопроводности при увеличении размера частиц теплопроводящей добавки, приводящей к снижению температуры отдельных активных центров. Снижение времени контакта при этом приводило к уменьшению вероятности роста углеводородной цепи.



Рис. 108. Зависимость содержания фракций C₅–C₁₀ (а) и C₁₁–C₁₈ (б) в углеводородах C₅₊ от размера частиц алюминия и скорости синтез-газа



Рис. 109. Зависимость содержания углеводородов C₁₉₊ в жидких продуктах (а) и вероятности роста цепи (б) от размера частиц алюминия и скорости синтез-газа

Таким образом, групповой состав углеводородов C₅₊ зависел в первую очередь от химического состава алюминий-содержащих чешуек, а фракционный — от размера частиц теплопроводящей добавки, определяющего теплопроводность гранул катализатора.

На основании анализа результатов, описанных в этой главе, можно сделать некоторые промежуточные выводы:

1. Увеличение размера частиц теплопроводящей добавки с 20 до 34 мкм способствовало повышению коэффициента теплопроводности гранул катализатора в 1,5 раза. При этом снижался объем макропор и увеличивался — мезопор, причем минимальный объем макропор был получен при использовании чешуек 28 мкм, а мезопор — 20 мкм.

2. Увеличение размера частиц алюминия, а точнее — коэффициента теплопроводности гранул — приводит к снижению конверсии СО и выхода углеводородов C_{5+} , и повышению удельных показателей: активности и производительности. При этом селективность катализаторов прямо не зависит от размера частиц теплопроводящей добавки, однако наличие бора в ее составе приводит к увеличению селективности образования метана и выходов углеводородов C_2 — C_4 и CO₂.

3. Групповой состав углеводородов C₅₊ зависит в первую очередь от химического состава алюминий-содержащих чешуек, а фракционный — от коэффициента теплопроводности и объема доступных пор гранул катализатора, которые определяются размером частиц порошка алюминия. Так, доля высокомолекулярных компонентов в жидких углеводородах увеличивалась при его повышении.

Оптимальное соотношение количества контактов между частицами теплопроводящей добавки и объема транспортных пор для обеспечения интенсивного тепло- и массообмена в грануле катализатора СФТ может быть получено за счет использования в качестве теплопроводящей добавки смеси порошков алюминия с частицами различной формы, а именно чешуек и сфер, варьирование соотношения которых может оказать влияние как на коэффициент теплопроводности, так и на объем пористой системы.

4.4.4 Влияние формы частиц порошка металлического алюминия

В данном разделе было изучено влияние формы частиц порошка металлического алюминия, используемого как теплопроводящая добавка в кобальтовом катализаторе, полученном пропиткой композитного носителя водным раствором нитрата Со по методике, описанной в Главе 3.1.2, на некоторые физико-химические характеристики катализатора, показатели СФТ и состав продуктов синтеза. Носитель был получен экструзией пасты, в состав которой входили цеолит HBeta, теплопроводящая добавка — порошок металлического алюминия с частицами в виде чешуек и сфер, бемит в качестве связующего и жидкая фаза, с последующими стадиями выдерживания, высушивания и прокаливания. Кобальт вводили в две стадии с прокаливанием после каждой в токе воздуха при 250°С. Состав катализаторов по приготовлению приведен в таблице 15.

Название	Порошо	ок алюминия	Цеолит	Связующее	TC (
катализатора	чешуйки	сферы	HBeta	(бемит)	Кооальт
11Ач-30	40	0	24	16	20
11Ач-30-10	36	4	24	16	20
11Ач-30-25	30	10	24	16	20
11Асф-30	0	40	24	16	20

Таблица 15. Состав катализаторов (мас. %)

Пористая система катализаторов была определена по сорбции азота и влагоемкости, а коэффициент теплопроводности — по температуропроводности и теплоемкости (рис. 110). Из приведенных данных видно, что удельная поверхность катализаторов снижалась при увеличении доли сферического алюминия до 10 мас.%, а ее дальнейшее повышение



Рис. 110. Зависимость некоторых физикохимических характеристик катализаторов от доли сферического металлического алюминия

оказывало незначительное влияние, что связано, вероятно, с различием в удельной поверхности частиц сферического И чешуйчатого порошков алюминия, которая составляла 0,63 и 5,4 м²/г соответственно. При этом значительно снижался объем макро- и мезопор. Интересно отметить, что замена до 10 мас.% чешуйчатого алюминия в составе катализатора на сферический оказывало незначительное влияние на коэффициент теплопроводности гранул, который составлял 6-7 Вт/(м·К). Тогда как использование в качестве теплопроводящей добавки только

сферического алюминия привело к его снижению до 1,7 Вт/(м·К). Вероятно, это объясняется снижением вероятности образования контактов сферических частиц между собой.

4.4.4.1 Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша

Все катализаторы были активированы в токе водорода при 400 °С и подвергнуты разработке — постепенному повышению температуры со 170°С до оптимальной в режиме stop-and-go. Протоколы разработки и последующего тестирования всех катализаторов приведены в Приложении 1 (Протоколы 16, 20–22). На графиках, которые будут описаны ниже, катализаторы расположены в порядке увеличения содержания сферического алюминия. Из графика, приведенного на рис. 111, видно, что оптимальная температура синтеза не зависит от формы частиц алюминия, увеличиваясь при повышении скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов. Можно только отметить, что наибольшей оптимальной



Рис. 111. Зависимость оптимальной температуры синтеза от формы частиц алюминия в катализаторе и скорости синтез-газа

температурой во всем диапазоне скоростей синтез-газа характеризуется катализатор, обладающий наименьшей удельной поверхностью, рассчитанной по сорбции в соответствии с методом БЭТ. азота Вероятно, для организации оптимального теплообмена в гранулах катализатора необходимо обеспечить не только количество контактов между частицами теплопроводящего материала, но и интенсивный массообмен на всей доступной поверхности гранул, поскольку жидкие продукты синтеза также участвуют в передаче тепла по гранулам.

Из данных, приведенных на рис. 112а, видно, что конверсия СО мало зависит от формы частиц теплопроводящей добавки в катализаторе, однако можно отметить, что катализаторы, содержащие смесь алюминиевых чешуек и сфер, характеризовались несколько более высокой конверсией СО почти во всем диапазоне скоростей синтез-газа. Очевидно, что в случае катализатора 11Ач-30-25, содержащего 10 мас.% сферического алюминия высокая конверсия объясняется более высокой температурой, при которой были получены оптимальные показатели. При этом увеличение скорости газа приводит к наибольшей конверсии (84–88%) при 2000 ч⁻¹, которая снижается при до 52–57% при 6000 ч⁻¹. Удельная активность Со, наоборот, увеличивается при повышении скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов, причем замена до 10 мас.% чешуек сферами приводит к ее увеличению, а применение только сферического алюминия — снижению в ~1,5 раза (рис. 1126).

Производительность катализаторов также повышается при замене до 10 мас.% алюминиевых чешуек на сферы и с ростом скорости синтез-газа (рис. 113а). При этом увеличивался и выход углеводородов C₅₊, однако из графиков, приведенных на рис. 113б, видно, что при повышении нагрузки по синтез-газу положительное влияние такой замены исчезает. Кроме того, замена всего чешуйчатого алюминия на сферический приводит к резкому снижению не только производительности катализатора, но и выхода целевых

продуктов. Таким образом, в условиях низких времен контакта увеличивается роль транспортных пор, обеспечивающих интенсивный массообмен для достижения высоких производительности катализатора и выхода жидких углеводородов.



Рис. 112. Зависимость конверсии СО (а) и удельной активности Со (б) от формы частиц алюминия и скорости синтез-газа



Рис. 113. Зависимость производительности в образовании углеводородов C₅₊ (a) и их выхода (б) от формы частиц алюминия и скорости синтез-газа

Селективность образования углеводородов C_{5+} при 1000 ч⁻¹ мало зависела от формы частиц теплопроводящей добавки, однако выше 2000 ч⁻¹ ее влияние становится очевидным: увеличение доли сферического алюминия приводит к снижению этого показателя (рис. 114а). Причем наименьшая селективность образования целевых продуктов была получена в присутствии катализатора 11Ач-30-25, который характеризуется наименьшей удельной поверхностью. Этот же катализатор отличался наибольшей селективностью в образовании

метана, которая достигала 26% уже при 5000 ч⁻¹ (рис. 114б), причем увеличивалась со столь высокой скоростью, что дальнейшее повышение скорости газа в присутствии этого катализатора на тот момент работы было признано нецелесообразным.



Рис. 114. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ (а) и метана (б) от формы частиц алюминия и скорости синтез-газа

Выход углеводородов C₂–C₄ также зависел от доли сферического алюминия (или физико-химических параметров, которые зависели от нее), причем при 1000 ч⁻¹ выход этих продуктов снижался при ее увеличении, при 2000–3000 ч⁻¹ — возрастал, а в остальном диапазоне скоростей наиболее активным в их образовании был катализатор 11Ач-30-25, в котором 10 мас.% чешуек были заменены на сферы, что привело к снижению удельной поверхности гранул катализатора при низком объеме макропор и высоком — мезопор (рис. 115а). Интересно отметить, что скорость газа оказывала наиболее заметное влияние на выход углеводородов C₂–C₄ в присутствии катализаторов, содержащих сферический алюминий.

Выход диоксида углерода в целом снижался при снижении времени контакта (рис 115б). Однако при 1000 ч⁻¹ он был выше в присутствии катализаторов, содержащих сферический алюминий, и снижался при увеличении его доли, а при повышении скорости газа его наибольшее количество образовывалось в присутствии того же 11Ач-30-25, который кроме всего прочего характеризовался наибольшей температурой, необходимой для достижения оптимальных показателей СФТ.

Следовательно, селективность катализатора и состав продуктов синтеза зависят от характеристик пористой системы катализаторов в большей степени, чем от коэффициента теплопроводности. Таким образом, замена 4 мас.% чешуйчатого алюминия на сферический способствует увеличению активности и производительности катализатора, а увеличение доли сферического алюминия приводит к снижению селективности образования целевых продуктов.



Рис. 115. Зависимость выхода углеводородов C_2 – C_4 (а) и CO_2 (б) от формы частиц алюминия и скорости синтез-газа

4.4.4.2 Влияние формы частиц металлического алюминия на состав углеводородов С5+

Из данных, приведенных на рис. 116–117, видно, что форма частиц металлического алюминия в составе катализатора оказывает заметное влияние на групповой состав углеводородов С₅₊, однако характер влияния зависел от скорости синтез-газа.



Рис. 116. Зависимость содержания изопарафинов в углеводородах C₅₊ от формы частиц алюминия

Так, при 1000 ч⁻¹ доля изопарафинов в углеводородах С5+ мало зависела от формы частиц теплопроводящей добавки (рис. 116), а олефинов и н-парафинов — была соответственно наибольшей и наименьшей в жидких углеводородах, полученных в присутствии катализатора, содержащего 10 мас.% сферического алюминия И обладающего наименьшей удельной поверхностью (рис. 117). В диапазоне 2000–3000 ч⁻¹ в присутствии этого катализатора образовывалось изопарафинов наименьшее количество И

наибольшее — олефинов. В диапазоне 4000–5000 ч⁻¹ наиболее активным в образовании насыщенных изомеров был катализатор на основе чешуйчатого алюминия, олефинов —

содержащий 10 мас.% сферического алюминия, а н-парафинов — на основе «чистого» сферического алюминия. При 6000 ч⁻¹ влияние формы частиц теплопроводящей добавки на групповой состав жидких углеводородов не было таким же значительным. Вероятно, состав углеводородов C_{5+} мало зависит от коэффициента теплопроводности. Однако нельзя исключить влияния свойств частиц алюминия, а именно различие в толщине и составе оксидной пленки на поверхности алюминиевых сфер и чешуек, поскольку Со на оксиде алюминия участвует в синтезе из СО и H₂, внося свой вклад в состав продуктов реакции.



Рис. 117. Зависимость содержания олефинов (а) и н-парафинов (б) в углеводородах C₅₊ от формы частиц алюминия и скорости синтез-газа

Фракционный состав углеводородов C_{5+} в меньшей степени зависел от формы частиц порошка алюминия (рис. 118, 119а). Можно только отметить снижение доли углеводородов C_{11} — C_{18} в жидких продуктах, образовавшихся при 5000—6000 ч⁻¹, при введении в состав катализатора сферических частиц. В целом увеличение скорости газа приводило к повышению содержания в жидких углеводородах фракции C_5 — C_{10} и снижению — более тяжелых компонентов.

Вероятность роста цепи с образованием углеводородов C₈–C₁₆ также мало зависела от формы частиц алюминия в составе катализатора (рис. 119б). Однако при сравнении катализаторов на основе только чешуйчатого и только сферического алюминия видно, что снижение коэффициента теплопроводности гранул и объема макропор зависимость вероятности роста от времени контакта снижается. Кроме того, можно отметить, что при $3000-5000 \text{ ч}^{-1}$ снижение объема макропор в гранулах катализатора приводит к увеличению вероятности роста углеводородной цепи с числом атомов 8–16, что может быть связано со снижением доступности кислотных центров цеолита для последующих превращений.



Рис. 118. Зависимость содержания фракций C₅–C₁₀ (а) и C₁₁–C₁₈ (б) в углеводородах C₅₊ от формы частиц алюминия и скорости синтез-газа



Рис. 119. Зависимость содержания углеводородов С₁₉₊ в жидких продуктах (а) и вероятности роста цепи (б) от формы частиц алюминия и скорости синтез-газа

Таким образом, состав углеводородов C₅₊ зависел в первую очередь от характеристик пористой системы гранул катализаторов, на которую значительное влияние оказывала форма частиц теплопроводящей добавки.

На основании анализа результатов, описанных в этой главе, можно сделать следующие промежуточные выводы:

1. Замена небольшого количества порошка алюминия с частицами в виде чешуек (пигментов) на порошок алюминия в виде сферических частиц (до 10 мас.%) оказывает

незначительное влияние на коэффициент теплопроводности гранул катализатора и показатели процесса, однако приводит к улучшению смешиваемости компонентов пасты для экструзии и облегчает процесс формования. При этом себестоимость катализатора снижается за счет более низкой цены на сферический алюминий, что особенно актуально при многотоннажном производстве.

2. Замена 4 мас.% чешуйчатого алюминия на сферический привела к некоторому увеличению конверсии СО, выхода углеводородов C₅₊ и удельных показателей — активности и производительности. Состав углеводородов C₅₊ при этом изменился незначительно.

4.4.5 Обобщенные данные по влиянию коэффициента связности на физико-химические и каталитические показатели

В этой главе сделана попытка проанализировать зависимость характеристик катализатора от коэффициента связности при систематизации данных, полученных для 13 катализаторов разного гранулометрического состава (в том числе катализаторов, описанных в главах 4.4.1–4.4.4), для носителей которых имеются данные по коэффициенту теплопроводности и объему пор.





Из приведенных на рис. 120 данных хорошо видно, что коэффициент теплопроводности гранул носителей возрастает с 2,4 до 4,4 Вт/(м·К) при повышении коэффициента связности с 1,5 до 2,5 $BT \cdot MM^2/(\Gamma \cdot K)$, а дальнейшее его увеличение до 3,6 Вт·мм²/(Γ ·К) приводит не к такому значительному эффекту коэффициент теплопроводности повышается всего до ~5 Вт/(м·К). Объем пор носителя, определенный гелиевой пикнометрией, при повышении коэффициента связности незначительно увеличивается.

Сравнение показателей синтеза Фишера–Тропша в присутствии катализаторов, носители которых характеризуются различными коэффициентами связности, проводили для диапазона скоростей синтез-газа 4000–6000 ч⁻¹.

Конверсия СО мало зависит от коэффициента связности, несколько повышаясь с его увеличением, причем степень повышения практически не зависит от скорости синтез-газа (рис. 121а). При этом удельная активность Со снижается с ростом этого коэффициента, причем при повышении скорости газа степень снижения увеличивается (рис. 121б).



Рис. 121. Зависимость конверсии СО (а) и удельной активности Со (б) от коэффициента связности носителя и скорости синтез-газа

Производительность катализаторов в синтезе при 4000–5000 ч⁻¹ несколько увеличивается при повышении коэффициента связности, а при 6000 ч⁻¹ эта тенденция уже хорошо заметна (рис. 122а). При этом выход углеводородов C_{5+} явно повышается с ростом этой характеристики тепломассопереноса в грануле, причем степень роста мало зависит от скорости газа (рис. 122б).



Рис. 122. Зависимость производительности в образовании углеводородов C₅₊ (а) и их выхода (б) от коэффициента связности носителя и скорости синтез-газа

Селективность образования этих продуктов также заметно возрастает при повышении коэффициента связности независимо от скорости синтез-газа (рис. 123а). Из

данных, приведенных на рис. 1236, очевидно, что селективность образования метана заметно снижается с ростом коэффициента связности, также независимо от скорости газа.



Рис. 123. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ (а) и метана (б) от коэффициента связности носителя и скорости синтез-газа

Такая же зависимость наблюдается и для выхода углеводородов C₂–C₄, которая также снижается с увеличением коэффициента связности независимо скорости газа (рис. 124а). Выход еще одного побочного продукта — CO₂ — мало зависит от коэффициента связности, зависимость от скорости газа также незначительна (рис. 124б).



Рис. 124. Зависимость выхода углеводородов C_2-C_4 (а) и CO_2 (б) от коэффициента связности носителя и скорости синтез-газа

Таким образом, снижение удельной активности и выходов и селективностей образования побочных продуктов явно свидетельствует о снижении количества и/или интенсивности местных перегревов в гранулах катализатора, что приводит к увеличению выхода и селективности образования целевого продукта. Следовательно, коэффициент связности может быть использован в качестве характеристики тепломассопереноса в

гранулах катализатора, а для получения селективного, производительного и стабильного катализатора этот коэффициент не должен быть ниже 2,50 Вт·мм²/(г·К).

4.5 Подготовка к масштабированию методики приготовления пропиточного катализатора на основе металлического алюминия

4.5.1 Воспроизводимость лабораторной методики получения пропиточного катализатора

Разработанные составы катализаторов 11Ач-30 и 11Ач-30-10 представляют собой сложные системы, содержащие помимо активных компонентов — кобальта и цеолита — теплопроводящую добавку — порошок металлического алюминия — и связующее — оксид алюминия, образующийся при прокаливании бемита. Кроме того, важную роль при формировании пористой системы и активной поверхности катализатора играет состав жидкой фазы, используемой при приготовлении пасты для формования носителя. Подбор катализаторов даже для хорошо изученных процессов является эмпирическим, однако требует избегать влияния случайных факторов [388]. Поэтому для переноса методики приготовления катализатора из лаборатории на фабрику необходима твердая уверенность в ее воспроизводимости в лабораторном масштабе. Воспроизводимость описываемой методики оценивалась по объему макро- и мезопор, удельной поверхности и коэффициенту теплопроводности образцов катализаторов. В таблице 16 приведены характеристики, полученные для каждого из 3 образцов катализатора 11Ач-30 и катализатора 11Ач-30-10. Для приготовления каждого образца было взято по 10 г сухих компонентов, как описано в Главе 3.1.2.

Название	Образец	Объем макропор по влагоемкости, см ³ /г	Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	Объем пор по ВЈН, см ³ /г	Коэффициент теплопровод- ности, Вт/(м·К)
11Ач-30	1	0,43	155	0,083	6,6
	2	0,40	149	0,084	6,9
	3	0,45	157	0,081	6,4
	1	0,32	148	0,044	7,0
11Ач-30-10	2	0,34	150	0,046	7,0
	3	0,31	147	0,043	7,1

Таблица 16. Ха	рактеристики	образцов і	пропиточных	катализатор	ров
,		1			

Из данных, приведенных в табл. 16, очевидно, что наилучшая воспроизводимость указанных физико-химических параметров обеспечивается при использовании в качестве теплопроводящей добавки смеси порошков алюминия с частицами в виде чешуек и сфер в массовом соотношении 9:1. Вероятно, присутствие в пасте для формования сферических частиц алюминия способствует оптимальному расположению частиц теплопроводящей добавки во время экструзии, образуя стабильный каркас, не позволяющий чешуйкам слипаться и снижающий влияние случайных факторов, например, времени перемешивания. На рис. 125 приведены микрофотографии носителей катализаторов 11Ач-30 и 11Ач-30-10, при сравнении которых очевидно, что при формовании пасты, содержащей сферический алюминий, пакеты чешуйчатого алюминия располагаются упорядочено, плавно



Рис. 125. Микрофотографии носителей катализаторов 11Ач-30 (а) и 11Ач-30-10 (б)

перетекая один в другой практически в одном направлении (рис. 1256), тогда как при формовании пасты без добавок сферического алюминия пакеты чешуек располагаются хаотично, иногда перпендикулярно друг другу, образуя макропоры непредсказуемого размера и положения (рис. 125а).

Таким образом, для масштабирования методики получения кобальтового катализатора на основе цеолита HBeta и теплопроводящей добавки — порошка металлического алюминия — был выбран катализатор 11Ач-30-10.

4.5.2 Выбор пептизатора, безопасного для масштабирования производства Со катализатора на основе цеолита и металлического алюминия

Пептизация бемита может быть осуществлена неорганическими и органическими кислотами [389]. Для получения носителя на основе теплопроводящей добавки металлического алюминия и цеолита HBeta по лабораторной методике (см. Главу 3.1.2) в качестве пептизатора использовали азотную кислоту. Однако при увеличении количества получаемого носителя с 10 г сухих исходных компонентов до 200 г был выявлен существенный недостаток от использования азотной кислоты, а именно: возрастание массы для замеса привело к увеличению как длительности перемешивания для достижения

однородности пасты, так и времени экструзии, результатом чего стало окисление теплопроводящей добавки, сопровождающееся саморазогревом пасты в процессе перемешивания или экструзии или экструдатов при выдерживании на воздухе или сушке в печи с выделением диоксида азота. Очевидно, что при масштабировании производства на катализаторную фабрику последствия таких саморазогревов могут быть непоправимыми. Понятно, что производство катализаторов в промышленном масштабе, как и любое другое химическое или нефтехимическое предприятие, использует вредные и опасные для здоровья людей и окружающей среды вещества, в том числе и неорганические кислоты, которые при разложении образуют вредные газы. Однако в качестве альтернативы могут применяться органические кислоты — они более экологичны, так как при термической обработке разлагаются с образованием CO₂ и H₂O. Таким образом, была проведена серия экспериментов для замены неорганической азотной кислоты на органическую. В качестве претендентов были выбраны уксусная, лимонная и щавелевая кислоты. При использовании в качестве пептизатора всех этих кислот саморазогревы вовремя замешивании пасты, экструзии, выдерживании на воздухе и термической обработки не наблюдались. Для пептизации применяли растворы кислот, содержащие 0,25–0,3 г кислоты на 1 г бемита, при этом воду добавляли до получения пасты оптимальной для экструзии консистенции. В таблице 17 приведены некоторые физико-химические характеристики катализаторов в зависимости от кислоты, использованной для пептизации при приготовлении носителей.

Название	Пептизатор	Объем макропор, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	Объем мезопор, см ³ /г	Прочность, кг/гранула	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
11Ач-30-10	HNO ₃	0,32	148	0,044	14,7	7,0
11Ач-30-10у	$C_2H_4O_2$	0,33	142	0,045	8,8	6,5
11Ач-30-10щ	$C_2H_2O_4$	0,47	143	0,061	2,2	2,41
11Ач-30-10л	$C_6H_8O_7$	0,41	128	0,060	4,9	3,45

Таблица 17. Характеристики катализаторов, полученных при использовании различных пептизаторов

Наиболее близким по характеристикам пористой системы и коэффициенту теплопроводности к катализатору, полученному с использованием азотной кислоты, был композит, при приготовлении которого использовали уксусную кислоту. Однако в этом случае в 1,7 раза снизилась прочность на раздавливание (прочномер ЛинтеЛ ПК-21-0,15, ОАО БСКБ «Нефтехимавтоматика»). При использовании в качестве пептизатора лимонной и щавелевой кислот существенно увеличился объем мезо- и макропор катализатора, однако снизились коэффициент теплопроводности и прочность, причем наименьшие показатели были получены в случае щавелевой кислоты. Исключение составила удельная поверхность, которая была наименьшей у катализатора, полученного с использованием лимонной кислоты.

4.5.2.1 Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша

Все катализаторы были активированы в токе водорода при 400 °С и подвергнуты разработке — постепенному повышению температуры со 170°С до оптимальной в режиме



Рис. 126. Зависимость оптимальной температуры синтеза от типа примененного для приготовления носителя пептизатора и скорости синтез-газа

stop-and-go. Протоколы разработки И последующего тестирования всех катализаторов приведены в Приложении 1 (Протоколы 16, 23-25). Ha ниже представленных графиках для облегчения восприятия массива экспериментальных расположены данных катализаторы В коэффициента порядке снижения теплопроводности (табл. 17).

Из графика, приведенного на рис. 126, видно, что оптимальная температура синтеза была выше в среднем на 10°С в присутствии катализаторов, гранулы которых отличались меньшим объемом пор и более высокими

прочностью на раздавливание и коэффициентом теплопроводности (табл. 17). Вероятно, это связано с коэффициентом теплопроводности, поскольку наблюдаемая температура соответствует скорее стенке реактора, чем температуре гранул (Глава 3.4), и зависит от скорости передачи тепла от активных центров, которая и определяется коэффициентом теплопроводности.

Из данных, приведенных на рис. 127а, видно, что конверсия СО в целом снижается при снижении коэффициента теплопроводности и увеличении объема доступных пор при скорости синтез-газа выше 2000 ч⁻¹. При этом увеличение скорости газа приводит к наибольшей конверсии (84–89%) при 2000 ч⁻¹, которая снижается до 49–52% при 6000 ч⁻¹. Удельная активность Со, наоборот, увеличивается при повышении скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов, причем зависимость от характеристик пористой системы и теплопроводности отсутствует (рис. 1276). Вероятно, этот показатель связан с характеристиками поверхности Со, а именно его удельной поверхностью, дисперсностью и распределением частиц по размерам, которые зависят от особенностей поверхности оксида алюминия, образующейся при пептизации бемита кислотами с разными свойствами. При

этом наибольшей удельной активностью (20–83 мкмоль_{СО}/(г_{Со}·с)) во всем диапазоне скоростей газа характеризовался катализатор 11Ач-30-10, при получении которого применяли пептизацию бемита азотной кислотой, а наименьшей — уксусной (13–64 мкмоль_{СО}/(г_{Со}·с)).



Рис. 127. Зависимость конверсии СО (а) и удельной активности Со (б) от типа пептизатора и скорости синтез-газа

Производительность катализаторов также повышалась при увеличении скорости синтез-газа с 1000 до 5000 ч⁻¹, а при переходе на 6000 ч⁻¹ — только в присутствии 11Ач-30-10л (рис. 128а). При этом наибольшая производительность при 1000–5000 ч⁻¹ была получена в присутствии 11Ач-30-10 (118–493 г/(г_{кт}·ч)), а при 6000 ч⁻¹ — 11Ач-30-10л (469 г/(г_{кт}·ч)). Наименьшая производительность (82–376 г/(г_{кт}·ч)) во всем диапазоне скоростей характеризовала катализатор, при приготовлении которого использовалась уксусная кислота. Корреляции производительности с данными порометрии не наблюдалось. Выход углеводородов C₅₊увеличивался до наибольшего при 2000 ч⁻¹, причем этот показатель также не зависел от характеристик пористой системы и составлял 66–110 г/м³ в присутствии 11Ач-30-10 и 11Ач-30-10л, 52–103 г/м³ — 11Ач-30-10 у 48–108 г/м³ — 11Ач-30-10щ (рис. 1286).

Селективность образования углеводородов C_{5+} при 1000 ч⁻¹ была наибольшей в присутствии катализатора, приготовленного с использованием лимонной кислоты (62%), однако выше 1000 ч⁻¹ селективность катализатора 11Ач-30-10 была выше (до 67%), причем при 5000–6000 ч⁻¹ этот показатель снижается при увеличении объема пор и уменьшении коэффициента теплопроводности (рис. 129а). Наибольшей селективностью в образовании метана отличался катализатор 11Ач-30-10 ирактически во всем диапазоне скоростей (не менее 22%), а наименьшей — 11Ач-30-10 (не более 22%), причем отсутствует явная зависимость этого показателя от характеристик пористой системы или теплопроводности, 179

хотя можно отметить, что селективность образования метана в целом увеличивается при снижении теплопроводности и объема пор (рис. 1296).



Рис. 128. Зависимость производительности в образовании углеводородов C_{5+} (a) и их выхода (б) от типа пептизатора и скорости синтез-газа



Рис. 129. Зависимость селективности образования углеводородов C_{5+} (а) и метана (б) от типа пептизатора и скорости синтез-газа

Выход углеводородов C_2 – C_4 не зависел от параметров пористой системы и теплопроводности также, как и от скорости подачи синтез-газа выше 1000 ч⁻¹, составляя 19– 23 г/м³ (рис. 130а). Выход диоксида углерода в целом снижался при увеличении скорости синтез-газа, однако тоже не зависел от объема пор и коэффициента теплопроводности (рис 130б). При этом можно отметить, что в присутствии 11Ач-30-10щ, характеризующегося наибольшим объемом пор и наименьшим коэффициентом теплопроводности, выход CO₂ был несколько выше практически во всем диапазоне скоростей синтез-газа.


Рис. 130. Зависимость выхода углеводородов C₂-C₄ (a) и CO₂ (б) от типа пептизатора и скорости синтез-газа

Таким образом, можно предположить, что основное влияние свойства пептизатора заключается в свойствах оксида алюминия, образующегося при прокаливании сформованных гранул носителя из пептизированного бемита (а, возможно, и оксидной пленки на частицах металлического алюминия). Известно [139, 390–392], что свойства активной поверхности восстановленного металла и распределение его частиц по поверхности носителя во многом зависят от свойств подложки.

4.5.2.2 Влияние типа пептизатора, использованного при приготовлении носителя, на состав углеводородов C₅₊

Из данных, приведенных на рис. 131–132, видно, что свойства пептизатора, примененного при получении катализатора, оказывают заметное влияние на групповой состав углеводородов C₅₊, однако характер влияния зависел от скорости синтез-газа. Так, доля олефинов C₅₊ увеличивалась при повышении скорости синтез-газа, однако наибольшей (15–43 мас.%) она была в жидких продуктах, образовавшихся в присутствии 11Ач-30-10л, а наименьшей (7–38 мас.%) — 11Ач-30-10у (рис. 131а). Доля н-парафинов C₅₊, наоборот, снижалась при уменьшении времени контакта, вероятно, из-за снижении вероятности гидрирования олефинов, и была соответственно наименьшей (32–61 мас.%) в первом случае и наибольшей (37–73 мас.%) — во втором (рис. 1316). Очевидно, что выход олефинов и н-парафинов C₅₊ не зависел от характеристик пористой системы и теплопроводности катализаторов.



Рис. 131. Зависимость содержания олефинов (а) и н-парафинов (б) в углеводородах C₅₊ от типа пептизатора и скорости синтез-газа

Доля изопарафинов в углеводородах С₅₊ в целом немного снижалась при увеличении скорости синтез-газа, что могло быть связано со снижением вероятности как гидрирования изоолефинов, так и изомеризации олефинов нормального строения (рис. 132). В целом изопарафинов C_{5+} зависело объема коэффициента количество не ОТ пор И теплопроводности, характерных тому или иному катализатору, определяясь, вероятно, количеством доступных кислотных центров, о чем косвенно свидетельствует то, что в синтезе при 1000 ч⁻¹ разброс доли изопарафинов составляет 20–30 мас.%, а при 6000 ч⁻¹ — 23-26 мас.%.



Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что групповой состав углеводородов С5+ зависит не от характеристик пористой системы гранул катализаторов И коэффициента теплопроводности, а свойств поверхности активного металла — Со: например, крупные кристаллиты Со могут перекрывать доступ олефинов к кислотным центрам цеолита для изомеризации.

Рис. 132. Зависимость содержания изопарафинов в углеводородах C₅₊ от типа пептизатора и скорости синтез-газа

Фракционный состав углеводородов С₅₊ также изменялся при варьировании пептизатора при приготовлении катализаторов и скорости синтез-газа (рис. 133, 134а). Так, при повышении скорости газа доля углеводородов C₅–C₁₀ в жидких продуктах, увеличивалась с 55–68 мас.% при 1000 ч⁻¹ до 78–83 мас.% при 6000 ч⁻¹, причем влияние типа пептизатора при снижении времени контакта уменьшается (рис. 133а). При этом доля углеводородов C₁₁–C₁₈ снижалась с 28–39 до 17–21 мас.% (рис. 133б), а C₁₉₊ — с 3-7 до 0–1 мас.% (рис. 134а).



Рис. 133. Зависимость содержания фракций C₅–C₁₀ (а) и C₁₁–C₁₈ (б) в углеводородах C₅₊ от типа пептизатора и скорости синтез-газа



Рис. 134. Зависимость содержания углеводородов С₁₉₊ в жидких продуктах (а) и вероятности роста цепи (б) от типа пептизатора и скорости синтез-газа

Вероятность роста цепи с образованием углеводородов C₈–C₁₆ в большей степени зависела от свойств пептизатора, примененного при приготовлении катализатора (рис. 134б). Однако если при 1000–2000 ч⁻¹ она явно снижается при увеличении объема пор и

коэффициента теплопроводности (последнее логично, поскольку увеличивается вероятность местных перегревов, а, следовательно, и температура на отдельно взятом активном центре), то при повышении скорости газа зависимость меняется на противоположную благодаря диффузионным ограничениям и снижению влияния местных перегревов. В целом вероятность роста цепи снижается при уменьшении времени контакта.

Таким образом, состав углеводородов C_{5+} , вероятно, определялся свойствами активной поверхности Со, размером его частиц и их распределением на поверхности носителя, а не свойствами пептизатора или характеристиками пористой системы и теплопроводности гранул. Так, в присутствии катализаторов, характеризующихся относительно мелкими кристаллитами оксида Со — 11Ач-30-10 (8–15 нм) и 11Ач-30-10л (10–25 нм), образуются более легкие углеводороды, содержащие больше олефинов, чем крупными — 20–30 и 25–35 нм (11Ач-30-10у и 11Ач-30-10щ соответственно). Размер кристаллитов оксида кобальта измеряли по данным, полученным с помощью просвечивающей электронной спектроскопии с приставками EELS и EDS.

На основании анализа результатов, описанных в этой главе, можно сделать следующие промежуточные выводы:

1. Достойной альтернативой азотной кислоте является лимонная. В присутствии катализатора, носитель которого был приготовлен с применением лимонной кислоты как пептизатора, производительность достигала 470 г/(кг·ч), выход углеводородов C₅₊ — 110 г/м³, селективность их образования — 65%.

2. Состав углеводородов C₅₊, полученных в присутствии этого катализатора, был практически таким же, как и в присутствии катализатора, приготовленном с использованием азотной кислоты, можно отметить только незначительное увеличение доли изопарафинов (на 1–2 мас.%) за счет н-парафинов.

4.6 Сравнение каталитических свойств лабораторного и промышленного образцов катализатора Infra S1 на лабораторном стенде

Таким образом, для масштабирования методики получения кобальтового катализатора на основе цеолита HBeta и теплопроводящей добавки — порошка металлического алюминия — был выбран катализатор 11Ач-30-10л. Катализатор приготовлен экструзией пасты носителя (пептизатор лимонная кислота, скорость экструзии 1,64 мм/с), на который после выдерживания на воздухе, сушки и прокаливания наносили кобальт пропиткой водным раствором его нитрата, а количество раствора рассчитывали по влагоемкости. По приготовлению полученные катализаторы содержат 20 мас.% Со, 24

мас.% цеолита HBeta, 40 мас.% металлического алюминия (36 мас.% с частицами в виде чешуек и 4 мас.% — в виде сфер) и 16 мас.% оксида алюминия. Производство катализатора было налажено на катализаторной фабрике, принадлежащей ООО «ИНФРА», а катализатор получил название ИНФРА S1 (Приложение 2). Опытная партия составляла 100 кг, всего было приготовлено 15 партий, для тестирования в СФТ были отобраны две выборочные порции S1No1 и S1No2.

Пористая система катализаторов была охарактеризована по сорбции азота и влагоемкости (табл. 18). Очевидно, что образцы, полученные на катализаторной фабрике, отличались несколько большими удельной поверхностью и коэффициентом теплопроводности. Это объясняется увеличением количества исходных компонентов, смешением их в месильной машине, а не вручную, изменением типа экструдера с поршневого на шнековый. Кроме того, пропитку проводили в пропитывателе, которая методологически существенно отличается от пропитки в фарфоровой чаше с высушиванием на водяной бане.

Название	Влагоемкость,	Удельная	Коэффициент	Прочность,
	см ³ /г	поверхность	теплопроводности,	кг/гранула
		(БЭТ), м ² /г	Вт/(м·К)	
11Ач-30-10л	0,41	128	3,45	4,9
S1No1	0,38	152	4,02	5,2
S1No2	0,45	149	3,81	5,1

Таблица 18. Характеристики пористой системы катализаторов

4.6.1 Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша

Все катализаторы были активированы в токе водорода при 400 °С и подвергнуты разработке — постепенному повышению температуры со 170°С до оптимальной в режиме stop-and-go. Оптимальной температурой считали ту, при которой производительность катализатора по углеводородам C_{5+} и их выход с 1 м³ синтез-газа, приведенного к нормальным условиям (273К, 760 мм Hg), были наибольшими. В том случае, если производительность и выход при двух температурах были близки, оптимальной считали температуру, при которой селективность образования углеводородов C_{5+} была выше. Далее начинали повышение скорости синтез-газа с шагом 1000 ч⁻¹ в день. Если при этом конверсия СО снижалась более, чем на 10 % отн., дополнительно повышали температуру на 3–6°С в день в зависимости от степени падения конверсии. Кроме того, по степени снижения конверсии СО при повышении скорости газа оценивали целесообразность

дальнейшего повышения скорости и температуры. Результаты тестирования приведены в Приложении 1 (Протоколы 24, 26–27).

Из данных, приведенных на рис. 135а, видно, что конверсия СО в целом снижается при увеличении скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов, причем разброс данных не превышает 5 % (относительных): так, при 1000 ч⁻¹ конверсия СО составляет $80\pm4\%$, при 2000 ч⁻¹ — $87\pm3\%$, а при 6000 ч⁻¹ — $60\pm3\%$. Удельная активность Со, наоборот, увеличивается при повышении скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов, составляя 19–22 мкмоль/(с \cdot г_{со}) при 1000 ч⁻¹ и 84–88 мкмоль/(с \cdot г_{со}) при 6000 ч⁻¹ (рис. 1356).



Рис. 135. Зависимость конверсии СО (а) и удельной активности Со (б) от скорости синтез-газа в присутствии лабораторного и фабричных образцов катализатора

Производительность катализаторов повышалась со 112–119 до 469–523 г/($\Gamma_{\kappa \tau}$ ·ч) при увеличении скорости синтез-газа с 1000 до 6000 ч⁻¹, причем можно отметить, что образцы, приготовленные на катализаторной фабрике, характеризовались несколько большей производительностью почти во всем диапазоне скоростей синтез-газа (рис. 136а). Выход углеводородов C₅₊, полученный при 1000 ч⁻¹ в присутствии лабораторного образца, был выше (99 г/м³), чем в присутствии фабричных (84–87 г/м³), однако при повышении скорости синтез-газа эта разница нивелировалась: он увеличивался до 106–110 г/м³ при 2000 ч⁻¹ с последующим снижением до 64–66 г/м³ при 6000 ч⁻¹ (рис. 1366).

Селективность образования углеводородов C_{5+} при 1000 ч⁻¹ была наибольшей в присутствии катализатора, приготовленного в лаборатории (62%), однако при 2000–5000 ч⁻¹ его селективность и селективность фабричных образцов были близки, причем наибольшим этот показатель был при 3000 ч⁻¹ — 62–66% (рис. 137а). При повышении скорости газа до 6000 ч⁻¹ селективность образования углеводородов C_{5+} снижалась в

присутствии всех катализаторов, однако в присутствии лабораторного — в большей степени, составляя 54 % против 59–62%, характеризующих фабричные образцы. Селективность в образовании метана была наименьшей при 2000–3000 ч⁻¹ независимо от размера партии и составляла 18–20%, однако в условиях повышенной нагрузки по синтезгазу катализаторы фабричного приготовления характеризовались меньшей активностью в образовании этого побочного продукта: при 6000 ч⁻¹ селективность образования метана в их присутствии составляла 21–23%, а лабораторного образца — 27% (рис. 1376).



Рис. 136. Зависимость производительности в образовании углеводородов C₅₊ (а) и их выхода (б) от скорости синтез-газа в присутствии лабораторного и фабричных образцов катализатора



Рис. 137. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ (а) и метана (б) от скорости синтез-газа в присутствии лабораторного и фабричных образцов катализатора

Выход углеводородов C_2 – C_4 в целом мало зависел от скорости подачи синтез-газа, составляя 18–22 г/м³ (рис. 138а), однако можно отметить, что при 6000 ч⁻¹ он также был ниже в присутствии фабричных образцов. Выход диоксида углерода в целом снижался при увеличении скорости синтез-газа, при этом уменьшался и разброс этого показателя (рис 1386).



Рис. 138. Зависимость выхода углеводородов C₂–C₄ (а) и CO₂ (б) от скорости синтез-газа в присутствии лабораторного и фабричных образцов катализатора

Таким образом, способ получения катализатора 11Ач-30-10л, на основе цеолита НВеtа и теплопроводящей добавки — металлического алюминия, был успешно освоен на катализаторной фабрике, причем стоит отметить, что при этом увеличился коэффициент теплопроводности гранул катализатора (табл. 18), что привело к повышению выхода жидких углеводородов и селективности их образования в условиях низких времен контакта.

4.6.2 Влияние масштаба производства катализатора на состав жидких углеводородов

Из данных, приведенных на рис. 139–140, видно, что групповой состав углеводородов C_{5+} в большей степени зависит от скорости синтез-газа, чем от масштаба производства. Так, доля олефинов C_{5+} увеличивалась с 13–16 до 40–43 мас.% при повышении скорости синтез-газа с 1000 до 6000 ч⁻¹ (рис. 139а). Доля н-парафинов C_{5+} , наоборот, снижалась с 56–61 до 32–40 мас.% при уменьшении времени контакта, вероятно, из-за снижения вероятности гидрирования олефинов (рис. 139б). Наибольшие отличия в количестве н-парафинов наблюдались в случае лабораторного образца при скорости выше 3000 ч⁻¹, что может быть связано с его несколько меньшей теплопроводностью, а, следовательно, большей вероятности местных перегревов.



Рис. 139. Зависимость содержания олефинов (а) и н-парафинов (б) в углеводородах C₅₊ от скорости синтез-газа в присутствии лабораторного и фабричных образцов катализатора

Доля изопарафинов в углеводородах C_{5+} снижалась с 27–28 до 18–20 мас.% при увеличении скорости синтез-газа с 1000 до 6000 ч⁻¹ в присутствии фабричных образцов, что может быть связано со снижением вероятности как гидрирования изоолефинов, так и изомеризации олефинов нормального строения (рис. 140). В присутствии лабораторного образца образование изопарафинов C_{5+} мало зависело от времени контакта, составляя 22–26 мас.%, чему, возможно, способствуют местные перегревы, вероятность которых выше при более низком коэффициенте теплопроводности гранул.



Рис. 140. Зависимость содержания изопарафинов в углеводородах C₅₊ от скорости синтез-газа в присутствии лабораторного и фабричных образцов катализатора

Фракционный состав углеводородов С5+ также зависел от скорости синтез-газа (рис. 141, 142а). Так, при повышении скорости газа доля углеводородов С5-С10 в жидких продуктах, увеличивалась с 67-72 мас.% при 1000 ч⁻¹ до 74-83 мас.% при 6000 ч⁻ 1, причем в присутствии лабораторного образца при низких временах контакта образовывались более легкие продукты, что также может быть объяснено местными перегревами из-за более низкого коэффициента теплопроводности (рис. 141а). При углеводородов С11-С18 этом доля снижалась с 25-30 до 17-24 мас.% (рис. 141б),

а С₁₉₊ — с 3–4 до 0–1 мас.% (рис. 142а), а в присутствии лабораторного образца доля этих компонентов в жидких углеводородах при 4000–6000 ч⁻¹ была наименьшей.



Рис. 141. Зависимость содержания фракций C_5-C_{10} (а) и $C_{11}-C_{18}$ (б) в углеводородах C_{5+} от скорости синтез-газа в присутствии лабораторного и фабричных образцов катализатора



Рис. 142. Зависимость содержания углеводородов С₁₉₊ в жидких продуктах (а) и вероятности роста цепи (б) от скорости синтез-газа в присутствии лабораторного и фабричных образцов катализатора

Вероятность роста цепи с образованием углеводородов C_8-C_{16} снижалась при увеличении скорости синтез-газа в присутствии лабораторного образца и мало от нее зависела — фабричных (рис. 142б). Так, в первом случае она снижалась с 0,73–0,75 при 1000 ч⁻¹ до 0,67 при 6000 ч⁻¹, а во втором — составляла 0,71–0,75 с небольшим минимумом при 2000–3000 ч⁻¹. Это также может быть объяснено более низкой теплопроводностью лабораторного образца по сравнению с фабричными.

Таким образом, в присутствии лабораторного образца катализатора 11Ач-30-10л образовывались более легкие углеводороды C₅₊, характеризующиеся меньшей вероятностью роста цепи и повышенным содержанием изопарафинов.

На основании анализа результатов, описанных в этой главе, можно заключить, что:

1. Способ получения катализатора 11Ач-30-10л на основе цеолита HBeta и теплопроводящей добавки — металлического алюминия, был успешно освоен на катализаторной фабрике, при этом увеличился коэффициент теплопроводности гранул катализатора, что привело к повышению выхода жидких углеводородов, характеризующихся большей вероятностью роста цепи, и селективности их образования в условиях малых времен контакта.

2. На катализаторной фабрике ООО «ИНФРА» было приготовлено 3 тонны катализатора ИНФРА S1 для загрузки в 1100-трубный реактор опытного производства синтетической нефти (рис. 143).



Рис. 143. Катализатор ИНФРА S1: а) бочки для отправки на опытный завод по получению синтетической нефти; б) на территории завода в Texace (США)

4.7 Влияние материала теплопроводящей добавки: терморасширенный графит как альтернатива алюминию

Из литературного обзора очевидно, что одним из основных претендентов на роль теплопроводящей добавки в катализаторы для экзотермических процессов, в том числе, синтеза Фишера–Тропша, являются углеродные материалы, такие как углеродные нанотрубки, графитированный углерод, непористые углеродные сферы, графит, оксид графена, активированный уголь и нанопористый графен [32, 149–152]. К основным преимуществам использования углеродсодержащих материалов в составе катализаторов СФТ относится и слабое взаимодействие металл-углерод, которое может облегчать восстановление Со, способствуя повышению его активности. Однако углеродсодержащие Со катализаторы как правило менее селективны в образовании углеводородов C_{5+} , в том числе, и из-за участия углеродного материала в реакциях газификации, что приводит к более высокому выходу нежелательных CH₄ и CO₂. Таким образом, основной проблемой использования углеродных материалов в качестве компонентов Со катализаторов CФT является противоречие между высокой теплопроводностью, которая обеспечивается только хорошо окристаллизованным графитом, и высокой пористостью, которой обладают плохо окристаллизованные и аморфные углеродные материалы. Следует отметить, что устойчивость к газификации обычно сопровождается высокой теплопроводностью.

В качестве перспективной теплопроводящей добавки может быть использован новый тип наноструктурированного углеродного материала — терморасширенный графит $(TP\Gamma),$ представляющий собой вспененные графитовые чешуйки (пигменты), микрофотографии которых приведены на рис. 11 в Главе 3.2. Частицы ТРГ имеют размеры 150×300×160 мкм, которые значительно превышают размеры алюминиевых чешуек — 20×30×1 мкм (рис. 9, Глава 3.1). Сырьем для получения ТРГ служит природный хорошо окристаллизованный чешуйчатый графит, который подвергают окислительной обработке при высокой температуре, что приводит к расслоению объемных кристаллов графита в тонкие лентообразные пакеты, каждый из которых содержит ограниченное количество слоев. В результате образуется высокопористая пеноподобная структура ТРГ низкой плотности [393]. Полученный материал сочетает в себе высокую пористость с очень высокой кристалличностью, унаследованной от исходного графита.

Носители и катализаторы на основе металлического алюминия и терморасширенного графита были приготовлены по методикам, описанным в Главах 3.1.2 и 3.2 соответственно.

На рис. 144 приведены электронные микрофотографии поперечного среза прокаленных экструдатов носителей, полученных на основе чешуйчатого алюминия (рис. 144а) и терморасширенного графита (рис. 144б). Оба полученных носителя имеют развитую поверхность, на которой хорошо видны макропоры и теплопроводящий каркас в случае алюминий-содержащего композита и система транспортных пор — графит-содержащего. Однако следует учитывать, что состав носителей несколько отличается: алюминий-содержащий содержит 50 мас.% металлического алюминия и 30 мас.% цеолита HBeta (остальное — связующее (оксид алюминия)), а графит-содержащий — 20 мас.% ТРГ и 30 мас.% HBeta (остальное — связующее).



Рис. 144. Гранулы носителя на основе чешуйчатого алюминия (а) и ТРГ (б)

Несмотря на то, что носитель (а, следовательно, и катализатор) на основе ТРГ содержит по массе в 2,5 раза меньше теплопроводящей добавки, коэффициент теплопроводности его гранул в 2,6 раза выше (табл. 19). Кроме того, из приведенных в этой таблице данных видно, что катализатор на основе пенографита обладает большими объемом транспортных пор и удельной поверхностью, что подтверждает выводы, сделанные при сравнении микрофотографий на рис. 144.

	Таблица 19	. Структурные	характеристики	катализаторов
--	------------	---------------	----------------	---------------

Название	Влагоемкость,	Удельная поверхность	Коэффициент
	см ³ /г	(БЭТ), м ² /г	теплопроводности, Вт/(м·К)
11Ач-30-10л	0,41	128	3,45
15G	0,53	228	9,0

На рис. 145 представлены микрофотографии поверхности катализаторов 11Ач-30-10л и 15G. Хорошо видно, что ее структура зависит от типа теплопроводящей добавки. Поверхностная структура катализатора на основе алюминия (рис. 145а) образована параллельными блестящими чешуйками металлического алюминия с частицами цеолита и связующего между ними. Поверхность гранулы катализатора покрыта частицами оксида кобальта, которые придают матовый оттенок фотографии. Можно также видеть транспортные поры, расходящиеся вдоль гранулы во всех направлениях. На поверхности катализатора 15G отсутствует блеск, характерный для чешуек металлического алюминия (рис. 145б), однако хорошо видна более крупная, чем у 11Ач-30-10л, трехмерная пористая система, пронизывающая поверхность гранулы во всех направлениях, а теплопроводящий каркас, образованный частицами терморасширенного графита, образует подобие решетки.



Рис. 145. Поверхность катализаторов на основе чешуйчатого алюминия (а) и ТРГ (б)

Визуализация сечений каталитической гранулы, полученная с помощью рентгеновской томографии (рис. 146), подтверждает сделанное выше предположение о том, что теплообмен в грануле катализатора обеспечивается не только ее теплопроводностью, но и развитой трехмерной пористостью, которая обеспечивает эффективный массообмен и отвод тепла с жидкими продуктами синтеза.

Катализатор на основе терморасширенного графита характеризуется еще более развитой системой транспортных пор, которые пронизывают гранулы во всех направлениях (рис. 146в, г). Кроме того, поры, характерные для гранул этого композита, преимущественно щелевой конфигурации.





Рис. 146. Рентгеновская томография гранул катализаторов на основе чешуйчатого алюминия (а, б) и ТРГ (в, г))

На рис. 147 представлена микрофотография поверхности катализатора 11Ач-30-10л. Элементный анализ был выполнен с приложением EDS для этого конкретного участка поверхности. На фотографии слева хорошо видна чешуйка металлического алюминия. Атомы Al в окружающих областях объясняются наличием связующего (оксида алюминия) и цеолита.

Карта распределения атомов Si, которая описывает только локализацию цеолита, свидетельствует о том, что частицы цеолита сконцентрированы преимущественно вокруг алюминиевой чешуйки, и только небольшая их часть размещена непосредственно на поверхности чешуйки (рис. 147). Атомы O распределяются достаточно равномерно, однако их локализация не дает полезной информации, поскольку этот элемент входит в состав всех компонентов катализатора, включая оксидное покрытие на поверхности чешуйек металлического алюминия. Распределение атомов Co показывает, что каталитически активная фаза распределяется достаточно равномерно по поверхности носителя, однако непосредственно на поверхности алюминиевой чешуйки можно наблюдать локальный минимум в распределении плотности, но он не такой значительный, как в случае атомов Si.



Рис. 147. Микрофотографии поверхности катализатора 11Ач-30-10 и картирование его основных элементов

Микрофотография поверхности катализатора 15G, полученная сканирующей микроскопией, и картирование основных атомов приведена на рис. 148. На ней хорошо видна фронтальная пластинка вспененного графита (картирование атомов C). Атомы A1 расположены на боковой стенке чешуйки и вокруг нее в соответствии с распределением бемита и цеолита. Расположение атомов O с небольшими отличиями соответствует схеме картирования алюминия. Распределение атомов Co показывает, что кобальтсодержащая фаза локализована преимущественно над кислород- и алюминийсодержащими фазами, а их плотность на поверхности углерода очень низкая.



Рис. 148. Микрофотографии поверхности катализатора 15G и картирование его основных элементов

При сравнении фотографий, полученных просвечивающей микроскопией, видно, что кобальтсодержащие фазы обоих катализаторов распределяются в виде кристаллитов и

агломератов (рис. 149). Кристаллиты оксида кобальта, образующиеся на поверхности катализаторов 11Ач-30-10 и 15G, характеризуются средним размером частиц 10–15 нм.



Рис. 149. Микрофотографии кристаллитов оксидов Со на поверхности свежеприготовленных катализаторов 11Ач-30-10 (а) и 15G (б)

При сравнении микрофотографий на рис. 149 и 150 видно, что тестирование катализаторов в условиях синтеза Фишера–Тропша в течение 50 ч приводит к увеличению кристаллитов оксида кобальта в среднем до 20–60 нм. Этот факт можно объяснить формированием устойчивой поверхности катализатора при его активации в токе водорода и разработки в токе синтез-газа при постепенном повышении температуры. Интересно отметить, что размер кристаллитов Со на поверхности графитсодержащего катализатора увеличивается за время активации и синтеза в большей степени.



Рис. 150. Микрофотографии кристаллитов оксидов Со на поверхности катализаторов 11Ач-30-10 (а) и 15G (б), отработавших в СФТ 50 ч

Кривые ТΓ И ДТА, полученные во время термического анализа свежеприготовленных катализаторов 11Ач-30-10 и 15G, приведены на рис. 151. На кривой ТГ катализатора 11Ач-30-10 (рис. 151а) присутствуют эффекты, связанные как с уменьшением, так и с увеличением массы катализатора. Первый пик соответствует потере воды, второй пик вызван окислением металлического алюминия. Узкий эндотермический эффект при 620-660 °C на кривой ДТА описывает плавление металлического алюминия, а экзотермические эффекты при 500-620 и 800-1000 °С соответствуют окислению металла. Некоторые частицы металлического алюминия начинают окисляться и плавиться раньше из-за более тонкой оксидной пленки на их поверхности. Частицы алюминия плавятся, становятся сферическими, площадь поверхности резко уменьшается, и, как следствие, скорость окисления металлического алюминия уменьшается. Повышение температуры обеспечивает постоянное окисление, которое заканчивается образованием оксида алюминия. Практически важно знать, что окисление металлического алюминия начинается ниже температуры плавления, поскольку окисление алюминия может приводить к разрушению катализатора с потерей всех его свойств, включая каталитическую активность, а информация, полученная в результате термического анализа, позволяет установить диапазон безопасных рабочих температур для катализатора 11Ач-30-10 на основе металлического алюминия.



Рис. 150. Кривые ТГ и ДТА свежеприготовленных катализаторов 11Ач-30-10 (a) и 15G (б)

На кривой ТГ, полученная в присутствии катализатора 15G, присутствуют эффекты, связанные с уменьшением массы катализатора (рис. 151б). Бесступенчатая потеря веса с начала анализа до 500 °C обусловлена потерей воды, о чем свидетельствует анализ выделившихся газов. Дальнейшее резкое снижение веса связано с окислением графита, сопровождающимся выделением CO₂. Широкий экзотермический пик при 600–800 °C относится к постепенному окислению единичных слоев графита. Кривые ТГ и ДТА, полученные в ходе термического анализа катализаторов 11Ач-30-10 и 15G после каталитических испытаний, представлены на рис. 152. Дополнительный экзотермический пик при 250–370 °C на кривой ДТА катализатора 11Ач-30-10, вероятно, соответствует окислению углеродсодержащих соединений, образующихся на поверхности катализатора во время синтеза Фишера–Тропша (рис. 152а). Появление дополнительного экзотермического пика на кривой ДТА и соответствующий эффект снижения массы на кривой ТГ катализатора 15G при 320–450 °C (рис. 152б) также можно объяснить окислением углеродсодержащих соединений, образующихся на поверхности катализатора во время СФТ.

На рис. 153а приведены трехмерные масс-спектры свежеприготовленного катализатора 11Ач-30-10. 3D масс-спектры показывают эволюцию интенсивности отклика в диапазоне температур до 1200 °C для разных масс m/z. Кривая отражает два основных эффекта: при температурах до 200 °C наблюдаемый пик интенсивности связан с разложением пластификатора (ТЭГ) с выделением СО и воды, что соответствует m/z 14 и 18. Интенсивное выделение воды наблюдается в области высоких температур, что связано с процессом дегидратации. Очевидно, что катализатор теряет воду во всем диапазоне температур.



Рис. 152. Кривые ТГ и ДТА катализаторов 11Ач-30-10 (а) и 15G (б) после СФТ



Рис. 153. Масс-спектры свежеприготовленных катализаторов 11Ач-30-10 (a) и 15G (б)

На рис. 1536 приведены трехмерные масс-спектры, которые показывают изменение интенсивности отклика в диапазоне температур до 1200 °C для различных масс m/z свежеприготовленного катализатора 15G. Выделение CO₂ (m/z = 44) происходит в два этапа: широкий нечеткий пик в области низких температур (200–440 °C) соответствует разложению пластификатора (ТЭГ), а более четкий высокотемпературный пик (550–800 °C) соответствует окислению графита.

На рис. 154 приведены трехмерные масс-спектры катализаторов 11Ач-30-10 и 15G после каталитических испытаний. На масс-спектре отработавшего катализатора отображена эволюция интенсивности отклика для массы с m/z = 44. Хорошо видно, что CO₂ выделяется узким пиком при 270–320 °C, который соответствует окислению углеродсодержащих соединений, что согласуется с экзотермическим пиком на кривой ДТА образца (рис. 154а).



Рис. 154. Масс-спектры катализаторов 11Ач-30-10 (а) и 15G (б), отработавших в СФТ 50 ч

На рис. 1546 приведены масс-спектры, на которых отображено изменение интенсивности отклика в диапазоне температур до 1200 °C для различных масс m/z катализатора 15G после каталитических испытаний. Можно наблюдать дополнительные пики около 400 °C для m/z 18 и 27. Выделение CO₂ происходит в два этапа так же, как и для свежеприготовленного катализатора (рис. 1526). Однако интенсивность низкотемпературного пика значительно увеличивается после каталитического испытания, что можно объяснить окислением углеродсодержащих соединений, образующихся на поверхности катализатора во время СФТ. Полученные данные согласуются с экзотермическим пиком на кривой ДТА (рис. 1526).

На рис. 155 приведены спектры температурно-программируемого восстановления (ТПВ) катализаторов 11Ач-30-10 и 15G. В литературе чаще всего процесс восстановления оксидов кобальта описывают как двухстадийный: Со₃О₄→СоО→Со [394–396]. Соответственно, плечо при 280–320°С в спектре катализатора 15G можно отнести к первой стадии, а широкий пик при 350–500°С — ко второй. Широкий пик 450–800°С, вероятно, соответствует восстановлению смешанных оксидов кобальта и оксидных компонентов носителя [395]. Пик с максимумом при 370°С присутствует и на спектре ТПВ катализатора 11Ач-30-10, а широкий пик при 480–600°С, который, вероятно, объясняется поглощением водорода при восстановлении фаз оксида кобальта, провзаимодействовавших с носителем. Узкий обратный пик при 650-680°С соответствует интенсивному выделению водорода, накопленному на поверхности катализатора при более низких температурах, при плавлении металлического алюминия. Можно предположить, что на поверхности катализатора на основе металлического алюминия в продуктах взаимодействия Со с компонентами носителя он координирован в основном в октаэдрическом положении и восстанавливается при 450-650°C, а на основе ТРГ — в тетраэдрическом и восстанавливается при 680-800°C [397]. Таким образом, данные, полученные из спектров ТПВ катализаторов, свидетельствуют о том, что тип теплопроводящей добавки влияет на характер взаимодействия активного металла с поверхностью носителя, а кристаллиты оксидов кобальта могут различаться по составу.



Следовательно, можно сделать вывод, что использование терморасширенного графита в качестве теплопроводящей добавки в составе гранулированного Со катализатора синтеза Фишера–Тропша положительно влияет физико-химические свойства катализатора. Носитель, содержащий такой графит, характеризуется высокой поверхностью, которая позволяет нанести значительные количества активного металла обычной весовой пропиткой. В отличие от других углеродных материалов, ТРГ сочетает высокую поверхность с высокой теплопроводностью и устойчивость к газификации. При этом слоистый характер ТРГ приводит к образованию системы открытых транспортных, преимущественно щелевых, пор, что благоприятно для транспортировки жидких продуктов СФТ. Данные электронной микроскопии подтверждают формирование теплопроводящей сети, причем коэффициент теплопроводности гранул катализатора на основе ТРГ в 2,5 раза выше, чем у катализатора на основе металлического алюминия.

Пропитка водным нитратом кобальта приводит к осаждению кластеров кобальта на поверхностях оксидов, в то время как концентрация кобальта на поверхности графита очень низкая. Можно предположить, что взаимодействие активных центров с поверхностью носителя в катализаторах на основе ТРГ и металлического алюминия очень похоже. Размер кластеров кобальта был определен методом просвечивающей электронной микроскопии, что позволило установить, что он составляет 10–15 нм и не зависит от теплопроводящей добавки. Однако агломерация кластеров кобальта во время синтеза Фишера–Тропша сильнее в случае катализатора с ТРГ. Кроме того, спектры ТПВ катализаторов на основе ТРГ и металлического алюминия также заметно отличаются, свидетельствуя о различной природе взаимодействия металл–носитель.

Сравнение данных термического анализа катализаторов на основе металлического алюминия и ТРГ позволило установить, что последний выдерживает перегревы до 600°С, в то время как аналог на основе металлического алюминия — только до 450°С.

4.7.1 Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша

Катализаторы на основе металлического алюминия и терморасширенного графита были активированы в токе водорода при 400°С и подвергнуты разработке — постепенному повышению температуры со 170°С до оптимальной в режиме stop-and-go. Результаты тестирования приведены в Приложении 1 (Протоколы 24 и 28).

Состав катализаторов по приготовлению отличался (табл. 20), что объясняется текстурными свойствами теплопроводящих добавок: порошок алюминиевых чешуйек представляет собой более плотную субстанцию, чем «пружинки» из слоев графита (рис. 9 Глава 3.1 и рис. 11 Глава 3.2). Физико-химические характеристики катализаторов приведены в табл. 19.

	Компоненты (мас. %)				
Название	Co	Бемит	Цеолит HBeta	Теплопроводящая добавка	
				Металлический	Терморасширенный
				алюминий	графит
11Ач-30-10	20	16	24	40	—
15G	20	40	24		16

Таблица 20. Состав катализаторов по приготовлению



Рис. 156. Зависимость оптимальной температуры синтеза от типа теплопроводящей добавки и скорости синтез-газа

Из графика, приведенного на рис. 156, видно, что оптимальная температура синтеза мало зависит от типа теплопроводящей добавки, однако можно отметить, что в присутствии катализатора на основе ТРГ температура в слое катализатора в меньшей степени зависит от скорости синтез-газа: в случае 11Ач-30-10 она увеличивается с 218°С при 1000 ч⁻¹ до 238°С при 6000 ч⁻¹, а 15G соответственно с 225 до 234°С. То есть увеличение коэффициента теплопроводности приводит К снижению зависимости оптимальной температуры синтеза ОТ

скорости подачи синтез-газа, что объясняется снижением количества и величины местных перегревов благодаря улучшенному теплообмену в гранулах катализатора.

Из данных, приведенных на рис. 157а, видно, что в присутствии катализатора на основе металлического алюминия конверсия СО снижается с 82–87 до 62–63% при увеличении скорости синтез-газа, тогда как на основе графита — увеличивается с 67% при 1000 ч⁻¹ до 86% при 2000 ч⁻¹ и практически не изменяется при дальнейшем повышении скорости газа. Удельная активность Со увеличивается при повышении скорости синтез-газа в присутствии обоих катализаторов, однако если при 1000 ч⁻¹ она составляла 17–19 мкмоль/(с·гсо) в обоих случаях, то при 6000 ч⁻¹ активность катализатора на основе ТРГ была в 1,5 раза выше, чем на основе металлического алюминия, достигая 130 мкмоль/(с·гсо) (рис. 1576).



Рис. 157. Зависимость конверсии CO (а) и удельной активности Co (б) от типа теплопроводящей добавки и скорости синтез-газа

Производительность обоих катализаторов в синтезе при 1000 ч⁻¹ также была близка и составляла 98–119 г/($\Gamma_{\kappa\tau}$ ·ч), однако в присутствии 11Ач-30-10 при увеличении скорости синтез-газа до 6000 ч⁻¹ она повышалась до 469 г/($\Gamma_{\kappa\tau}$ ·ч), а 15G — до 715 г/($\Gamma_{\kappa\tau}$ ·ч) (рис. 158а). Выход углеводородов C₅₊, полученный при 1000 ч⁻¹ в присутствии катализатора на основе алюминия, был выше (99 г/м³), чем на основе графита (74 г/м³), однако в присутствии 11Ач-30-10 он был набольшим при 2000 ч⁻¹ — 110 г/м³, а 15G — при 3000–5000 ч⁻¹, составляя 104–108 г/м³ (рис. 158б). При 6000 ч⁻¹ выход жидких углеводородов составлял соответственно 66 и 90 г/м³.



Рис. 158. Зависимость производительности образования углеводородов C₅₊ (а) и их выхода (б) от типа теплопроводящей добавки и скорости синтез-газа

Селективность образования углеводородов C₅₊ при 1000–3000 ч⁻¹ была наибольшей в присутствии катализатора на основе алюминия (62–65%), однако при 4000–6000 ч⁻¹ селективность обоих катализаторов была близка и снижалась с повышением скорости синтез-газа, составляя 54–62% (рис. 159а). Селективность в образовании метана в присутствии катализатора на основе алюминия увеличивалась с 19% при 1000–2000 ч⁻¹ до 27% при 6000 ч⁻¹, а на основе графита — была минимальной (20%) при 3000 ч⁻¹, увеличиваясь до 26% при 6000 ч⁻¹ (рис. 159б).



Рис. 159. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ (а) и метана (б) от типа теплопроводящей добавки и скорости синтез-газа

Выход углеводородов C₂–C₄ несколько повышался при увеличении скорости подачи синтез-газа, однако в присутствии катализатора на основе графита он был выше

практически во всем диапазоне скоростей, составляя 18–24 г/м³ в случае 15G и 19–22 г/м³ — 11Ач-30-10 (рис. 160а). Выход диоксида углерода в целом снижался при увеличении скорости синтез-газа, однако в присутствии графит-содержащего катализатора был выше, особенно при низких временах контакта, составляя 20–39 г/м³ против 7–44 г/м³ в присутствии алюминий-содержащего (рис 160б).



Рис. 160. Зависимость выхода углеводородов C₂–C₄ (a) и CO₂ (б) от типа теплопроводящей добавки и скорости синтез-газа

Таким образом, терморасширенный графит является конкурентоспособной теплопроводящей добавкой в составе кобальтового цеолит-содержащего катализатора СФТ, повышающей термическую стабильность гранулированного катализатора в условиях высоких нагрузок по синтез-газу.

4.7.2 Влияние типа теплопроводящей добавки на состав жидких углеводородов

Из данных, приведенных на рис. 161–162, видно, что групповой состав углеводородов C_{5+} зависит и от типа теплопроводящей добавки, и от скорости синтез-газа. Так, доля олефинов C_{5+} увеличивалась с 15 до 42 мас.% при повышении скорости газа с 1000 до 6000 ч⁻¹ в присутствии катализатора на основе металлического алюминия, и соответственно с 10 до 28 мас.% — на основе ТРГ (рис. 161а). Вероятно, это объясняется снижением вероятности местных перегревов и их температуры в результате интенсификации тепло- и массообмена в гранулах графит-содержащего катализатора. Доля н-парафинов C_{5+} , наоборот, снижалась с 61 и 76 до 40 и 50 мас.% при уменьшении времени контакта в присутствии 11Ач-30-10 и 15G соответственно (рис. 161б).



Рис. 161. Зависимость содержания олефинов (а) и н-парафинов (б) в углеводородах C₅₊ от типа теплопроводящей добавки и скорости синтез-газа

Доля изопарафинов в углеводородах C_{5+} в меньшей степени зависела от типа теплопроводящей добавки, повышаясь с 14 до 22–23 мас.% при увеличении скорости синтез-газа с 1000 до 2000–6000 ч⁻¹ в присутствии катализатора на основе ТРГ и составляя 24–26 мас.% во всем диапазоне скоростей газа в присутствии алюминий-содержащего



Рис. 162. Зависимость содержания изопарафинов в углеводородах C₅₊ от типа теплопроводящей добавки и скорости синтез-газа

катализатора (рис. 162). Вероятно, это объясняется меньшей зависимостью реакции изомеризации от температуры в диапазоне 220–240°С.

Фракционный состав углеводородов C_{5+} в меньшей степени зависел от типа теплопроводящей добавки, особенно в условиях низких времен контакта (рис. 163, 164а). Так, при повышении скорости синтез-газа доля углеводородов $C_{5-}C_{10}$ в жидких продуктах увеличивалась с 57–67 мас.% при 1000 ч⁻¹ до 80–83 мас.% при 6000 ч⁻¹ (рис. 163а), а углеводородов C_{11} – C_{18} —

снижалась с 30–39 до 17–19 мас.% (рис. 163б), При этом содержание высокомолекулярных компонентов С₁₉₊ все-таки зависело от типа теплопроводящей добавки, снижаясь с 3 до 0 мас.% в присутствии 11Ач-30-10 и с 4 до 1 мас.% — 15G (рис. 164а), что также объясняется

снижением количества местных перегревов благодаря улучшенному теплоотводу по гранулам.



Рис. 163. Зависимость содержания фракций C₅–C₁₀ (а) и C₁₁–C₁₈ (б) в углеводородах C₅₊ от типа теплопроводящей добавки и скорости синтез-газа



Рис. 164. Зависимость содержания углеводородов C_{19+} в жидких продуктах (а) и вероятности роста цепи (б) от типа теплопроводящей добавки и скорости синтезгаза

Вероятность роста цепи с образованием углеводородов C_8-C_{16} снижалась при увеличении скорости синтез-газа в присутствии обоих катализаторов, однако во всем диапазоне скоростей она была выше в присутствии катализатора на основе ТРГ (рис. 164б). Так, в этом случае она снижалась с 0,80 при 1000 ч⁻¹ до 0,69 при 6000 ч⁻¹, а в случае алюминий-содержащего катализатора — соответственно с 0,73 до 0,67. Это также может

быть объяснено более низкой теплопроводностью катализатора 11Ач-30-10 по сравнению с катализатором 15G.

Таким образом, в присутствии катализатора на основе терморасширенного графита образуются углеводороды C₅₊, обогащенные н-парафинами и характеризующиеся большей вероятностью роста цепи по сравнению с полученными в присутствии катализатора на основе металлического алюминия.

На основании анализа результатов, описанных в этой главе, можно заключить, что:

1. Терморасширенный графит является конкурентоспособной альтернативой металлическому алюминию в качестве теплопроводящей добавки к кобальтовому цеолитсодержащему катализатора СФТ. Во-первых, носитель, содержащий ТРГ, характеризуется высокой теплопроводностью и системой открытых транспортных, преимущественно щелевых, пор, что благоприятно для формирование теплопроводящей сети и интенсивного массо- и теплообмена в гранулах. Кроме того, катализатор на основе ТРГ выдерживает перегревы до 600°С, а аналог на основе металлического алюминия — только до 450°С.

2. Катализатор на основе ТРГ не уступает своему алюминий-содержащему прототипу по основным показателям СФТ, особенно в условиях малых времен контакта, хотя можно отметить несколько большую активность в образовании СО₂.

3. Состав углеводородов C₅₊, полученных в присутствии катализатора на основе ТРГ, отличается от полученного в присутствии катализатора на основе металлического алюминия повышенным содержанием н-парафинов и большей вероятностью роста цепи.

4. Для обеспечения конкурентной способности катализатора на основе терморасширенного графита необходимо увеличить плотность слоя катализатора, поскольку при свободной засыпке в реакторной трубе с внутренним диаметром 10 мм он составляет менее 0,5 г/см³, что не позволит достигнуть высокой производительности реакторного пространства. Одним из наиболее простых способов для этого является уменьшение диаметра экструдатов.

4.8 Влияние диаметра экструдатов

В данном разделе было изучено влияние диаметра гранул кобальтового катализатора на основе терморасширенного графита, полученного пропиткой композитного носителя водным раствором нитрата Со, на физико-химические характеристики катализатора, показатели СФТ и состав продуктов синтеза. Носитель был получен экструзией пасты, в состав которой входили цеолит, теплопроводящая добавка — порошок металлического алюминия с частицами в виде чешуек, бемит и жидкая фаза, с последующими стадиями

выдерживания, высушивания и прокаливания (Глава 3.2). Отличие состояло в диаметре отверстия фильеры, через которое был экструдирован носитель: сравниваются гранулы диаметром 2,5 и 1,5 мм. Кобальт вводили в две стадии с прокаливанием после каждой в токе воздуха при 250°С.

Уменьшение диаметра гранулы привело к снижению объема транспортных пор, определенных по влагоемкости, с 0,53 до 0,33 см³/г и удельной поверхности с 228 до 154 м²/г (табл. 21). Однако при этом на 30% увеличился коэффициент теплопроводности — с 9 до 12,1 Вт/(м·К).

Название	Влагоемкость,	Удельная поверхность	Коэффициент
	см ³ /г	(БЭТ), м ² /г	теплопроводности, Вт/(м·К)
15G	0,53	228	9,0
15G-1,5	0,33	154	12,1

Таблица 21. Структурные характеристики катализаторов

4.8.1 Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша

Оба катализатора были активированы в токе водорода при 400°С и подвергнуты разработке — постепенному повышению температуры со 170°С до оптимальной в режиме stop-and-go. Результаты тестирования приведены в Приложении 1 (Протоколы 28 и 29).

Из приведенных в протоколах 28 и 29 данных, видно, что оптимальная температура синтеза не зависит от диаметра гранул, однако это может быть суммарным влиянием двух факторов: увеличения коэффициента теплопроводности и снижения объема транспортных пор. Это суммарное влияние было описано в Главе 4.4.5 и получило название коэффициента связности. Там же было показано, что коэффициент связности, характеризующий свойства носителя, должен быть не ниже 2,5 Вт·мм²/(г·K), чтобы обеспечить оптимальное соотношение тепло- и массообмена в гранулах катализатора для достижения высоких выхода углеводородов C₅₊ и селективности их образования. Однако нанесение Со изменяет это соотношение, приводя к снижению объема транспортных пор и увеличению коэффициента теплопроводности. Таким образом, коэффициенты связности для катализаторов с диаметром гранул 1,5 и 2,5 мм будут составлять 3,99 и 4,77 Вт·мм²/(г·K) соответственно, отличаясь всего на 16%. Вероятно, благодаря близости этого показателя температура в слое катализаторов с разным диаметром гранул, отражающая соотношение тепло- и массообмена.

Из данных, приведенных на рис. 165а, видно, что в присутствии катализатора с диаметром частиц 2,5 мм конверсия СО увеличивается с 67% при 1000 ч⁻¹ до 86% при 2000 ч⁻¹ и практически не изменяется при дальнейшем повышении скорости газа, а с диаметром

1,5 мм — увеличивается с 77% при 1000 ч⁻¹ до 89% при 2000 ч⁻¹ и снижается до 62–63% при повышении скорости газа до 5000–6000 ч⁻¹.



Рис. 165. Зависимость конверсии CO (а) и удельной активности Co (б) от диаметра гранул катализатора и скорости синтез-газа

Удельная активность Со возрастает при повышении скорости синтез-газа в присутствии обоих катализаторов, однако если при 1000–3000 ч⁻¹ она была близка, увеличиваясь с 17–20 до 66–67 мкмоль/(с·г_{со}), то при 4000–6000 ч⁻¹ активность катализатора с крупными гранулами была выше — 90–131 мкмоль/(с·г_{со}), чем с мелкими — 74–101 мкмоль/(с·г_{со}) (рис. 165б).

Производительность обоих катализаторов в синтезе при 1000 ч⁻¹ была близка и составляла 98–113 г/(г_{кт}·ч), при 2000–3000 ч⁻¹ она была выше в присутствии мелких гранул — 315–455 против 243–421 г/(г_{кт}·ч), а при дальнейшем увеличении скорости синтез-газа — крупных, составляя при 6000 ч⁻¹ 659 и 715 г/(г_{кт}·ч) соответственно (рис. 166а). Увеличение диаметра гранул привело к увеличению выхода углеводородов C₅₊ с 74–93 до 83–116 г/м³ в синтезе при 1000–2000 ч⁻¹, тогда как при 4000–6000 ч⁻¹ он был ниже, составляя 80–96 против 90–107 г/м³ (рис. 166б).

Селективность образования углеводородов C_{5+} при 1000 ч⁻¹ обоих катализаторов была близка (55–57%), однако в остальном диапазоне скоростей газа селективность была наибольшей в присутствии катализатора с меньшим диаметром гранул, составляя 65–69% вместо 54–63% (рис. 167а). Селективность в образовании метана в присутствии катализатора с мелкими частицами была ниже во всем интервале скоростей (16–21%), достигая минимума при 2000 ч⁻¹, а с крупными частицами — составляла 20–26% с минимумом при 3000 ч⁻¹ (рис. 167б).



Рис. 166. Зависимость производительности образования углеводородов C_{5+} (а) и их выхода (б) от диаметра гранул катализатора и скорости синтез-газа



Рис. 167. Зависимость селективности образования углеводородов $C_{5+}(a)$ и метана (б) от диаметра гранул катализатора и скорости синтез-газа

Выход углеводородов C₂–C₄ также снижался при уменьшении диаметра частиц катализатора, составляя 16–19 г/м³ в присутствии частиц диаметром 1,5 мм и 18–24 г/м³ — 2,5 мм, причем в первом случае он немного снижался при повышении скорости синтез-газа, а во втором — повышался (рис. 168а). Выход диоксида углерода в целом снижался при увеличении скорости синтез-газа, однако в присутствии катализатора с крупными частицами был выше, особенно при низких временах контакта, составляя при 3000–6000 ч⁻¹ 23–30 г/м³ против 6–16 г/м³ в присутствии частиц диаметром 1,5 мм (рис 168б).



Рис. 168. Зависимость выхода углеводородов C₂–C₄ (a) и CO₂ (б) от диаметра гранул катализатора и скорости синтез-газа

Таким образом, уменьшение диаметра частиц катализатора на основе ТРГ привело к повышению селективности образования углеводородов C₅₊ за счет снижения селективности образования метана и выходов углеводородов C₂–C₄ и CO₂.

4.8.2 Влияние размера гранул катализатора на состав жидких углеводородов

Из данных, приведенных на рис. 169–170, видно, что групповой состав углеводородов C₅₊ зависит и от размера частиц катализатора, и от скорости синтез-газа. Так, уменьшение диаметра гранул приводило к увеличению доли олефинов C₅₊, которая увеличивалась с 8 до 39 мас.% при повышении скорости синтез-газа с 1000 до 6000 ч⁻¹ в присутствии катализатора с мелкими частицами, и соответственно с 10 до 28 мас.% — с крупными (рис. 169а). Вероятно, это объясняется снижением объема транспортных пор, приводящим к уменьшению числа доступных кислотных центров для участия олефинов в дальнейших превращениях, что особенно актуально в условиях коротких времен контакта.

Доля н-парафинов C₅₊, наоборот, снижалась при уменьшении размера частиц катализатора во всем диапазоне скоростей синтез-газа и составляла 42–62 и 50–76 мас.% в присутствии частиц диаметром 1,5 и 2,5 мм соответственно (рис. 169б). Содержание этих компонентов снижалось при повышении скорости газа независимо от размера гранул катализатора.

Доля изопарафинов в углеводородах C_{5+} в меньшей степени зависела от диаметра гранул катализатора, повышаясь с 14 до 22–23 мас.% при увеличении скорости синтез-газа с 1000 до 2000–6000 ч⁻¹ в присутствии частиц диаметром 2,5 мм и снижаясь с 30 мас.% при 1000 ч⁻¹ до 18–19 мас.% при 4000–6000 ч⁻¹ — 1,5 мм (рис. 170). Это подтверждает сделанное

выше предположение о снижении скорости вторичных реакций с участием олефинов в условиях коротких времен контакта при уменьшении объема транспортных пор, к которому способствовало снижение диметра гранул катализатора.



Рис. 169. Зависимость содержания олефинов (а) и н-парафинов (б) в углеводородах C₅₊ от диаметра гранул катализатора и скорости синтез-газа

Фракционный состав углеводородов C₅₊ в меньшей степени зависел от размера частиц катализатора, особенно в условиях малых времен контакта (рис. 171, 172а). Так, при повышении скорости синтез-газа доля углеводородов C₅-C₁₀ в жидких продуктах



Рис. 170. Зависимость содержания изопарафинов в углеводородах C₅₊ от диаметра гранул катализатора и скорости синтез-газа

увеличивалась с 57–64 мас.% при 1000 ч⁻¹ до 77–80 мас.% при 6000 ч⁻¹ (рис. 171а), а углеводородов С₁₁–С₁₈ — снижалась с 29–39 до 19–22 мас.% (рис. 171б), При этом содержание высокомолекулярных компонентов С₁₉₊ зависело от диаметра гранул катализатора только при 1000 ч⁻¹, составляя 4 и 8 мас.% соответственно в присутствии гранул диаметром 2,5 и 1,5 мм, снижаясь до 1 мас.% при 6000 ч⁻¹ в присутствии обоих катализаторов (рис. 172а).

Вероятность роста цепи с образованием углеводородов C₈-C₁₆

снижалась при увеличении скорости синтез-газа в присутствии обоих катализаторов, однако при 1000–3000 ч⁻¹ она была выше в присутствии катализатора с гранулами

диаметром 2,5 мм (рис. 171б). Так, в этом случае она снижалась с 0,80 при 1000 ч⁻¹ до 0,69 при 6000 ч⁻¹, а в случае гранул диаметром 1,5 мм — соответственно с 0,75 до 0,71–0,73. Это также может быть объяснено снижением вероятности вторичных реакций в условиях высоких скоростей синтез-газа в присутствии катализатора с меньшим объемом транспортных пор.



Рис. 171. Зависимость содержания фракций C₅–C₁₀ (а) и C₁₁–C₁₈ (б) в углеводородах C₅₊ от диаметра гранул катализатора и скорости синтез-газа



Рис. 172. Зависимость содержания углеводородов C_{19+} в жидких продуктах (а) и вероятности роста цепи (б) от диаметра гранул катализатора и скорости синтезгаза

Таким образом, снижение диаметра гранул катализатора на основе ТРГ приводит к образованию углеводородов C₅₊, обогащенных олефинами и характеризующихся большей вероятностью роста цепи при высоких скоростях синтез-газа.

На основании анализа результатов, изложенных в этой главе, можно заключить, что:

1. Уменьшение диаметра гранул катализатора на основе ТРГ с 2,5 до 1,5 мм привело к снижению объема транспортных пор и удельной поверхности примерно на 30%. Однако при этом на 30% увеличился коэффициент теплопроводности, достигнув 12,1 Вт/(м·К).

2. Уменьшение диаметра частиц катализатора привело к повышению селективности образования углеводородов C_{5+} , что объясняется увеличением коэффициента теплопроводности, способствующего снижению вероятности местных перегревов в гранулах, а следовательно, и снижению вероятности образования метана, углеводородов C_2 – C_4 и CO_2 .

3. Состав углеводородов C₅₊, полученных в присутствии катализатора с диаметром гранул 1,5 мм, отличается от полученного в присутствии гранул диаметром 2,5 мм повышенным содержанием олефинов и большей вероятностью роста цепи при высоких скоростях синтез-газа.

4. Увеличить плотность гранул, а, следовательно, и слоя катализатора можно: а) за счет уменьшения доли терморасширенного графита, поскольку 1 г именно этого компонента катализатора занимает наибольший объем, характеризуясь наименьшей насыпной плотностью; б) снизить объем единицы массы ТРГ, подвергнув исходный порошок ультразвуковой обработке; в) повысить плотность гранулы, заменив способ формования на таблетирование. Кроме того, увеличить производительность единицы объема реактора можно, повышая в катализаторе содержание активного металла — Со.

4.9 Оптимизация свойств катализатора на основе терморасширенного графита

4.9.1 Влияние способа увеличения плотности слоя катализатора

В данном разделе было изучено влияние способа увеличения плотности слоя катализатора на физико-химические характеристики носителя, показатели СФТ и состав продуктов синтеза. Для этого были приготовлены 3 катализатора:

1) Катализатор 15G10-1,5 содержал в 2 раза меньше теплопроводящей добавки — терморасширенного графита. Это было достигнуто увеличением доли связующего. Носитель катализатора был получен экструзией через фильеру с диаметром отверстия 1,5 мм. В целом способ приготовления не отличался от описанного в главе 3.2. Кобальт также вводили как обычно: в две стадии с прокаливанием после каждой в токе воздуха при 250°С.

2) Катализатор 15G-УЗ по составу и способу приготовления полностью соответствовал 15G-1,5, однако терморасширенный графит был предварительно подвергнут ультразвуковой обработке. Для этого взвесь, содержащую 12 г ТРГ и 2 л воды,
предварительно тщательно перемешивали до однородного состояния. Для обеспечения равномерного воздействия ультразвука на каждую частицу ТРГ обработку проводили в циркулирующем потоке 1,5 л/мин, создаваемом перистальтическим насосом APM-10. Ультразвуковую обработку проводили с помощью диспергатора SONICS Vibra cell, модель CV334, в режиме: пульсация — 10 с + перерыв — 5 с. Энергия облучения — 3000 Дж. Суммарное воздействие ультразвука — 60 мин. Полученную суспензию отфильтровывали на воронке Бюхнера и высушивали при 110°C в течение 4 ч. На рис. 173 приведены электронные микрофотографии порошка ТРГ до и после ультразвуковой обработки, из которых видно, что средний размер частиц ТРГ уменьшился не менее, чем в 4 раза. Сухой порошок использовали для приготовления носителя, методика которого не отличалась от описанной главе 3.2. Кобальт также наносили как обычно.



Рис. 173. Порошок терморасширенного графита до (а) и после (б) ультразвуковой обработки

3) Носитель для катализатора 15G-Р был приготовлен таблетированием на ручном прессе в пресс-форме с 14 пуансонами диаметром 3 мм под давлением 21 бар. Состав массы для таблетирования по сухим порошкам ТРГ, цеолита НВ и бемита был такой же, как для экструзии, а состав жидкой фазы был изменен — на 10 г сухих порошков было взято 2,5 мл воды, 0,48 мл азотной кислоты и 3,2 г триэтиленгликоля вместо соответственно 5, 0,45 и 1,5. Кобальт наносили как обычно. Размер таблеток составлял 3×1,5 мм. Перед загрузкой в реактор таблетки разрезали поперек.

Состав катализаторов по приготовлению и плотность слоя приведен в табл. 22. Видно, что все приемы позволили повысить плотность слоя катализатора в реакторе с внутренним диаметром 10 мм, причем ультразвуковая обработка и замена экструзии на таблетирование привели к одинаковому результату.

Пористая система катализаторов была охарактеризована по влагоемкости, а удельная поверхность — по сорбции азота (табл. 23). Из приведенных данных видно, что

объем пор катализаторов при снижении в нем доли ТРГ за счет содержания связующего практически не изменился, составляя 0,31 см³/г. Удельная поверхность катализатора при этом увеличилась со 154 до 263 м²/г, а коэффициент теплопроводности — снизился почти в 2 раза: с 12,1 до 6,6 Вт/(м·К). Это привело к двукратному снижению коэффициента связности. Обработка ультразвуком также привела к увеличению удельной поверхности до 237 м²/г, однако при этом увеличился и объем макропор (до 0,39 см³/г) и коэффициент теплопроводности (до 18,2 Вт/(м·К)), а, следовательно, и коэффициент связности.

		К				
Название	Co	Бемит	Цеолит HBeta	Терморасширенный графит	г/см ³	
15G-1,5	20	40	24	16	0,66	
15G10-1,5	20	48	24	8	0,80	
15G-УЗ	20	40	24	16	0,85	
15G-P	20	40	24	16	0,85	

Таблица 22. Состав катализаторов по приготовлению

	Таблица 23.	Структурные	характеристики	катализаторов
--	-------------	-------------	----------------	---------------

Название	Влагоемкость, см ³ /г	Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	Коэффициент теплопроводности вдоль/перпендикулярно оси, Вт/(м·К)	Коэффициент связности, Вт·мм ² /(г·К)
15G-1,5	0,33	154	12,1/5,1	3,99
15G10-1,5	0,31	263	6,6/3,9	2,05
15G-УЗ	0,39	237	18,2/5,8	7,10
15G-P	0,28	210	3,25/8,18	2,29

Использование для гранулирования носителя таблетирования вместо экструзии привело к снижению удельной объема транспортных пор (табл. 23). Стоит отметить, что прессование привело к изменению ориентации чешуек графита и направления наибольшей передачи тепла с вдоль оси гранулы на перпендикулярное ей. Поэтому коэффициент связности был рассчитан по большей температуропроводности, причем он был ниже, чем у катализатора сравнения и катализатора на основе ТРГ, обработанного ультразвуком. Интересно отметить, что отношение большего коэффициента теплопроводности к меньшему было максимальным для гранул катализатора на основе ТРГ, обработанного ультразвуком, то есть они отличались большей анизотропией свойств, наименьшим это отношение было у гранул катализатора с пониженным содержанием ТРГ, а прессование не привело к изменению этого соотношения, несмотря на изменение направления преобладающей передачи тепла.

4.9.1.1 Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша

Все катализаторы были активированы в токе водорода при 400 °С и подвергнуты разработке — постепенному повышению температуры со 170°С до оптимальной в режиме stop-and-go. Протоколы разработки и последующего тестирования всех катализаторов приведены в Приложении 1 (Протоколы 29–32). На графиках катализаторы расположены в порядке увеличения плотности слоя, причем катализатор на основе носителя, полученного таблетированием, расположен последним.



Рис. 174. Зависимость оптимальной температуры синтеза от плотности слоя катализатора и скорости синтез-газа

Из графика, приведенного на рис. 174, видно, что оптимальная температура синтеза зависит от доли теплопроводящей добавки, причем ее снижение приводит к тому, что температура в слое катализатора в большей степени зависит от скорости случае 15G-1,5 синтез-газа: В она увеличивается с 225°С при 1000 ч⁻¹ до 236°С при 6000 ч⁻¹, а 15G10-1,5 — соответственно с 215 до 241°С. Наименьшей оптимальная температура в области коротких времен контакта была в присутствии катализатора, полученного таблетированием, а в

присутствии катализатора на основе измельченного ТРГ она была наибольшей в области низких скоростей синтез-газа. То есть снижение коэффициента теплопроводности приводит к росту зависимости оптимальной температуры синтеза от скорости подачи синтез-газа, что объясняется повышением вероятности местных перегревов, о чем, в частности, может свидетельствовать снижение коэффициента связности. Тогда как увеличение коэффициентов теплопроводности и связности приводит к улучшению отвода тепла от активных центров, несмотря на высокую анизотропию передачи тепла. Стоит также отметить, что изменение направления преимущественного отвода тепла в результате замены экструзии таблетированием не способствовало улучшению теплоотвода, вероятно, из-за снижения объема транспортных пор, приведшее к снижению коэффициента связности.

Из данных, приведенных на рис. 175а, видно, что в присутствии всех катализаторов конверсия СО была наибольшей (86–92 %) в синтезе при 2000 ч⁻¹, которая снижалась при снижении времени контакта до 56–72 %. Снижение доли ТРГ в катализаторе привело к

тому, что конверсия СО в его присутствии была наименьшей практически во всем диапазоне скорости газа. В остальных случаях увеличение плотности слоя катализатора приводило к повышению этого показателя, особенно при коротких временах контакта, причем при 2000–3000 ч⁻¹ он был наибольшим в присутствии 15G-УЗ, а при 4000–6000 ч⁻¹ — 15G-P. Удельная активность Со увеличивалась при повышении скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов, а уменьшение доли ТРГ в катализаторе приводило к ее снижению с 20–101 до 15–85 мкмоль/(с·гсо) (рис. 1756). В целом при увеличении плотности слоя катализатора удельная активность снижалась, однако была наибольшей (кроме исходного 15G-1,5) у катализатора, полученного таблетированием — 18–91 мкмоль/(с·гсо).



Рис. 175. Зависимость конверсии СО (а) и удельной активности Со (б) от плотности слоя катализатора и скорости синтез-газа

Производительность всех катализаторов увеличивалась с повышением скорости синтез-газа, причем снижение содержания теплопроводящей добавки в 2 раза приводит к ее снижению со 113–659 до 97–527 г/(кг_{кт}·ч) во всем диапазоне скоростей (рис. 176а). Стоит отметить, что производительность единицы массы катализатора снижалась при увеличении плотности его слоя, причем мало зависела от способа его повышения. При этом из графиков, приведенных на рис. 1766, видно, что выход углеводородов C_{5+} в целом несколько (не более, чем на 10% отн.) увеличивался при повышении плотности слоя катализатора за счет обработки исходного ТРГ ультразвуком и таблетирования, тогда как снижение доли ТРГ не оказало заметного влияния на этот показатель, на основании чего можно предположить, что Со, осевший при пропитке на ТРГ, не проявляет заметной активности в образовании жидких углеводородов.

Селективность образования углеводородов C₅₊ снижалась при увеличении плотности слоя катализатора, что наиболее очевидно при скорости подачи синтез-газа выше

1000 ч⁻¹, причем наибольшая селективность (67–69% в случае 15G-1,5, 64–66% — 15G10-1,5, 62–68% — 15G-УЗ и 59–63% — 15G-Р) была получена при 2000–5000 ч⁻¹ (рис. 177а). Таким образом, катализатор, носитель которого был приготовлен таблетированием, был наименее селективным из этого ряда катализаторов. При этом селективность образования метана не зависела от плотности слоя катализатора и была наибольшей (19–23%) в присутствии катализатора 15G-Р во всем диапазоне скорости газа, кроме 1000 ч⁻¹ (рис. 176б). Несколько ниже — 18–22% — этот показатель был в присутствии катализатора, содержащего пониженное количество ТРГ, а наименьшим (16–19%) — 15G-УЗ. Можно, отметить, что в большинстве случаев минимум селективности метанообразования был получен при 2000 ч⁻¹. Таким образом, селективность катализатора в образовании жидких углеводородов зависит от плотности слоя, а метана — от коэффициента связности, описывающего соотношение тепло- и массопереноса в грануле, который был выше у катализаторов 15G-1,5 и 15G-УЗ (табл. 23).



Рис. 176. Зависимость производительности в образовании углеводородов C₅₊ (a) и их выхода (б) от плотности слоя катализатора и скорости синтез-газа

При 2000–3000 ч⁻¹ выход углеводородов C₂–C₄ также был несколько выше в присутствии катализаторов с более низким коэффициентом связности, однако при 4000–6000 ч⁻¹ он увеличивался при повышении плотности слоя катализатора, составляя 16–18 г/м³ в присутствии 15G-1,5 и 15G10-1,5 и 19–21 г/м³ — 15G-УЗ и 15G-Р (рис. 178а).

Выход диоксида углерода в синтезе при 1000–3000 ч⁻¹ был выше в присутствии катализаторов, содержащих 16 мас.% ТРГ, однако при 4000–6000 ч⁻¹ он увеличивался с повышением плотности слоя катализатора, достигая наибольших 17–20 г/м³ в присутствии катализатора на основе таблетированного носителя (рис 1786).



Рис. 177. Зависимость селективности образования углеводородов $C_{5+}(a)$ и метана (б) от плотности слоя катализатора и скорости синтез-газа



Рис. 178. Зависимость выхода углеводородов C_2 – C_4 (а) и CO_2 (б) от плотности слоя катализатора и скорости синтез-газа

Таким образом, увеличение плотности слоя катализатора позволило немного (на 10 % относительных) повысить выход жидких углеводородов, однако при этом снизилась селективность образования углеводородов C_{5+} в основном за счет увеличения выходов побочных продуктов — углеводородов C_2 — C_4 и CO₂. Селективность образования метана зависела от коэффициента связности, описывающего соотношение тепло- и массопереноса в грануле, который был выше у катализаторов 15G-1,5 и 15G-УЗ. Кроме того, можно предположить, что поскольку количество ТРГ было снижено за счет увеличения доли связующего и привело к увеличению доли Со на оксиде алюминия, то это также могло быть причиной увеличения метанообразования.

4.9.1.2 Влияние плотности слоя катализатора на состав углеводородов С5+

Из данных, приведенных на рис. 179–180, видно, что групповой состав углеводородов C_{5+} зависит от доли терморасширенного графита в катализаторе, причем наибольшее отличие было получено в синтезе при 1000 ч⁻¹ в соотношении н-/изопарафины, что связано, вероятно, с отличием в оптимальной температуре синтеза, которая на 10°С ниже, чем у катализатора сравнения (рис. 173). Также стоит отметить наблюдаемое в этих условиях отличие в соотношении олефины/н-парафины, полученном в присутствии катализатора на основе измельченного ТРГ, что также, вероятно, объясняется различием в оптимальной температуре, которая в данном случае была выше остальных. При повышении скорости синтез-газа разница в оптимальной температуре, при которой сравнивались показатели, снизилась.

Наибольшее количество олефинов содержалось в углеводородах C₅₊, полученных при скорости выше 2000 ч⁻¹ в присутствии 15G10-1,5 — 31–43 мас.%, а наименьшее — 24– 35 мас.% — в присутствии 15G-P (рис. 179а). Если сравнивать катализаторы, содержащие одинаковое количество ТРГ, то доля олефинов C₅₊ в жидких углеводородах, полученных при 4000–6000 ч⁻¹, снижалась при увеличении плотности слоя катализатора и смене способа формования носителя на таблетирование. Доля н-парафинов C₅₊ снижалась с повышением скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов и была наибольшей (43–65 мас.%) в присутствии катализатора, полученного таблетированием, а наименьшей (44–54 мас.%) — в присутствии 15G-УЗ при 1000–3000 ч⁻¹ и 15G10-1,5 при 4000–6000 ч⁻¹ (рис. 1796).



Рис. 179. Зависимость содержания олефинов (а) и н-парафинов (б) в углеводородах C₅₊ от плотности слоя катализатора и скорости синтез-газа

Доля изопарафинов в углеводородах C₅₊, полученных при 1000 ч⁻¹, была наименьшей в присутствии катализатора, содержащего 8 мас.% ТРГ, составляя 15 мас.%, а в присутствии остальных — снижалась при увеличении плотности слоя катализатора (рис. 180). При этом



Рис. 180. Зависимость содержания изопарафинов в углеводородах C₅₊ от плотности слоя катализатора и скорости синтез-газа

при скорости газа выше 3000 ч⁻¹ она увеличивалась с 18–19 мас.% в присутствии 15G-1,5 до 21–22 мас.% в присутствии 15G-Р. В общем случае повышение скорости синтез-газа приводило к снижению содержания изопарафинов в жидких углеводородах.

Фракционный состав углеводородов С₅₊ в целом также зависел от доли ТРГ в катализаторе и плотности слоя, однако при повышении скорости синтез-газа эта зависимость снижалась (рис. 181а). Так, количество фракции C₅–C₁₀, полученное при

1000 ч⁻¹, составляло наименьшие 53 мас.% в присутствии 15G10-1,5, что объясняется более низкой оптимальной температурой, а наибольшие 63–64 мас.% — 15G-1,5 и 15G-P, а в синтезе при 6000 ч⁻¹ содержание этой фракции составляло 74–77 мас.% практически независимо от нюансов состава и приготовления. Содержание фракции C_{11} – C_{18} было наибольшим (40 мас.%) в углеводородах C_{5+} , полученных при 1000 ч⁻¹ в присутствии 15G10-1,5, а наименьшим (29 мас.%) — 15G-1,5 (рис. 1816). При снижении времени контакта выход этих углеводородов уменьшался до 22–25 мас.% при 6000 ч⁻¹ в присутствии всех катализаторов. В целом связь между долей углеводородов C_{11} – C_{18} и плотностью слоя катализатора не прослеживается.

Доля высокомолекулярных углеводородов в жидких продуктах синтеза, полученных при 1000 ч⁻¹, снижалась с увеличением плотности слоя катализатора, однако при повышении скорости синтез-газа такая корреляция не наблюдалась, а содержание углеводородов C_{19+} , полученных при 6000 ч⁻¹, составляла 1 мас.% независимо от плотности засыпки (рис. 182а).

Вероятность роста цепи с образованием углеводородов C₈–C₁₆ была выше в присутствии катализаторов с меньшим количеством ТРГ и содержащим измельченный ТРГ и снижалась с 0,78–0,82 до 0,75–0,76 при повышении скорости синтез-газа с 1000 до 6000 ч⁻¹, причем в присутствии 15G-УЗ в меньшей степени от нее зависела (рис. 1826). При этом

наименьшей вероятностью роста цепи характеризовался катализатор, носитель для которого был приготовлен таблетированием — 0,71–0,76. Следует отметить, что в присутствии всех катализаторов вероятность роста цепи при снижении времени контакта уменьшалась.



Рис. 181. Зависимость содержания фракций C₅–C₁₀ (а) и C₁₁–C₁₈ (б) в углеводородах C₅₊ от плотности слоя катализатора и скорости синтез-газа



Рис. 182. Зависимость содержания углеводородов C₁₉₊ в жидких продуктах (а) и вероятности роста цепи (б) от плотности слоя катализатора и скорости синтезгаза

Таким образом, групповой состав углеводородов C₅₊ зависел от плотности слоя катализатора только при высоких нагрузках по синтез-газу, причем при повышении плотности загрузки снижалась вероятность образования олефинов C₅₊ и увеличивалась — изопарафинов, что, вероятно, объясняется снижением интенсивности массообмена в слое при его уплотнении. Снижение доли ТРГ в катализаторе приводило к увеличению

содержания олефинов и изопарафинов в жидких углеводородах, что может быть связано с увеличением вероятности местных перегревов и повышением температуры внутри гранул. Таблетирование носителя вместо экструдирования приводило к снижению доли олефинов за счет увеличения — парафинов, вероятно, благодаря снижению объема транспортных пор. Фракционный состав углеводородов C_{5+} в целом не зависел от плотности загрузки, однако снижение доли ТРГ в катализаторе способствовало увеличению вероятности роста цепи с образованием н-парафинов $C_{8-}C_{16}$, а применение таблетирования для формования носителя — ее снижению.

На основании анализа результатов, описанных в этой главе, можно сделать некоторые промежуточные выводы:

1. Увеличение плотности слоя катализатора было достигнуто тремя способами: 1) снижением доли ТРГ в катализаторе; 2) измельчением частиц исходного порошка ультразвуковой обработкой и 3) заменой экструзии на таблетирование для формования гранул носителя.

2. Уменьшение доли ТРГ в катализаторе в 2 раза не оказало влияния на объем транспортных пор, однако привело к увеличению удельной поверхности примерно и снижению коэффициентов теплопроводности (в 1,8 раза) и связности (в 2 раза). При этом возросла зависимость оптимальной температуры от скорости синтез-газа. Обработка ультразвуком привела к увеличению объема транспортных пор на 25–30% и увеличению коэффициентов теплопроводности и связности соответственно в 1,5 и 1,8 раз. Изменение способа формования привело к снижению объему транспортных пор и изменению основного направления передачи тепла, причем коэффициент теплопроводности в этом направлении был ниже, чем у катализатора сравнения. Отношение большего коэффициента теплопроводности к меньшему было максимальным для гранул катализатора на основе ТРГ, обработанного ультразвуком, то есть они отличались большей анизотропией, а наименьшим это отношение было у гранул катализатора с пониженным содержанием ТРГ.

3. Увеличение плотности катализатора позволило немного (на 10 % относительных) повысить выход жидких углеводородов, однако при этом снизилась селективность образования углеводородов C₅₊ в основном за счет увеличения выходов побочных продуктов — углеводородов C₂–C₄ и CO₂. Селективность образования метана зависела от коэффициента связности, описывающего соотношение тепло- и массопереноса в грануле, который был выше у катализаторов 15G-1,5 и 15G-УЗ.

4. Снижение доли ТРГ в катализаторе привело к незначительным изменениям в составе углеводородов C_{5+} , наиболее заметным в повышении доли олефинов и изопарафинов. Однако групповой состав углеводородов C_{5+} зависел от плотности слоя катализатора, но только при высоких нагрузках по синтез-газу, причем при повышении плотности загрузки снижалась вероятность образования олефинов C_{5+} и увеличивалась — изопарафинов, что, вероятно, объясняется снижением интенсивности массообмена в слое при его уплотнении. Фракционный состав углеводородов C_{5+} в целом не зависел от плотности загрузки, однако снижение доли ТРГ в катализаторе способствовало увеличению вероятности роста цепи с образованием н-парафинов C_8-C_{16} , а применение таблетирования для формования носителя — ее снижению.

5. Повышение плотности слоя катализатора на основе терморасширенного графита позволяет лишь увеличить производительность единицы объема реактора, причем приводит к снижению селективности катализатора в образовании жидких углеводородов.

4.9.2 Влияние содержания кобальта

В данном разделе была изучена возможность повышения производительности единицы объема реактора за счет увеличения содержания активного металла в катализаторе. Носители для всех катализаторов были одинаковы по составу и способу приготовления (Глава 3.2), а отличались катализаторы содержанием Со и количеством пропиток. Катализатор 15G-1,5 содержал 20 мас.% Со по приготовлению, которые были нанесены в две пропитки (10 + 10 мас.% Со) с прокаливанием после каждой в токе воздуха при 250°C в течение 1 ч. Катализатор 15G-1,5-30Co/2 содержал 30 мас.% Со по приготовлению, которые были нанесены в две пропитки (15 + 15 мас.% Со) с прокаливанием после каждой в аналогичных условиях, а 15G-1,5-30Co/3 — также содержал 30 мас.% Со по приготовлению, которые были нанесены в три пропитки (10 + 10 + 10 мас.% Со) с прокаливанием после каждой в аналогичных условиях, а 15G-1,5-30Co/3 — также содержал 30 мас.% Со по приготовлению, которые были нанесены в три пропитки (10 + 10 + 10 мас.% Со) с прокаливанием после каждой в таких же условиях.

Пористая система катализаторов была охарактеризована по сорбции азота и влагоемкости (табл. 24). Из приведенных данных видно, что объем макропор и удельная поверхность катализаторов увеличивались при повышении содержания Со, причем при его нанесении в 2 стадии — в большей степени. Вероятно, это объясняется укрупнением кристаллитов оксидов Со, имеющих собственную поверхность.

Размер кристаллитов Со определяли с помощью ПЭМ (рис. 183). При сравнении микрофотографий хорошо видно, что увеличение количества кобальта без увеличения его доли, вносимой в одну пропитку, не оказывает значительного влияния на размер кристаллитов, а увеличение количества Со, наносимого в одну пропитку, приводит к их

укрупнению. Коэффициент теплопроводности при увеличении количества Со в катализаторе снизился в независимой от количества стадий его нанесения степени.

Название	Влагоем кость, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	Коэффициент теплопровод- ности, Вт/(м·К)	Коэффициен т связности, Вт·мм ² /(г·К)	Размер кристаллитов СоО _х , мкм
15G-1,5	0,33	154	12,1	3,99	10–15
15G-1,5-30Co/2	0,52	182	8,73	4,54	10–25
15G-1,5-30Co/3	0,40	162	8,73	3,49	10–15

Таблица 24. Структурные характеристики катализаторов



Рис. 183. ПЭМ изображения кластеров Со в составе свежеприготовленных катализаторов 15G-1,5 (a), 15G-1,5-30Co/2 (б) и 15G-1,5-30Co/3 (в)

4.9.2.1 Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша

Оба катализатора были активированы в токе водорода при 400 °С и подвергнуты разработке — постепенному повышению температуры со 170°С до оптимальной в режиме





stop-and-go. Протоколы разработки и последующего тестирования всех катализаторов приведены в Приложении 1 (Протоколы 29, 33–34).

Из графика, приведенного на рис. 184, видно, что оптимальная температура синтеза зависит от нюансов нанесения Со в большей степени, чем его содержания, поскольку повышение доли Со приводит увеличению к И к снижению И оптимальной температурой синтеза: первому способствует двукратная

пропитка, а второму — трехкратная. Вероятно, это связано с увеличением коэффициента связности в случае двустадийного нанесения 30% Со и его снижением — трехстадийного. При этом в первом случае снизилась зависимость оптимальной температуры от скорости синтез-газа, что может быть связано со снижением вероятности местных перегревов благодаря интенсификации массообмена.

Из данных, приведенных на рис. 185а, видно, что увеличение доли Со в катализаторе приводит к увеличению конверсии СО. Этот показатель был наибольшим (89–97 %) в синтезе при 2000 ч⁻¹ и снижался при уменьшении времени контакта до 56–72 %. Интересно отметить, что повышение скорости газа до 6000 ч⁻¹ привело к резкому увеличению конверсии СО в присутствии катализатора, полученного трехстадийной пропиткой.



Рис. 185. Зависимость конверсии СО (а) и удельной активности Со (б) от содержания Со и количества пропиток и скорости синтез-газа

Удельная активность Со увеличивалась при повышении скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов, а увеличение доли Со в катализаторе приводило к ее снижению с 20–101 до 13–74 мкмоль/(с·гсо) (рис. 185б). В целом удельная активность 30%-ного катализатора, полученного в 3 пропитки, была несколько ниже активности полученного в 2 пропитки.

Производительность всех катализаторов увеличивалась с повышением скорости синтез-газа, а при увеличении содержания Со заметно снижалась только в присутствии катализатора, на который 30% Со были нанесены в 3 этапа — с 315–659 до 274–635 г/(кг_{кт}·ч) в диапазоне 2000–6000 ч⁻¹ (рис. 186а). Производительность катализатора 15G-1,5-30Co/2 была выше, чем 15G-1,5 в диапазоне 1000–4000 ч⁻¹ — 136–568 вместо 113–527 г/(кг_{кт}·ч). Таким образом, 20%-ный катализатор был наиболее производительным при коротких временах контакта. При этом из графиков, приведенных на рис. 1866, видно, что выход

углеводородов C₅₊ в целом мало зависел от доли Со в катализаторе, увеличиваясь с 83–91 г/м³ при 1000 ч⁻¹ до 101–118 г/м³ при 2000 ч⁻¹ и снижалась до 67–80 г/м³ при 6000 ч⁻¹.



Рис. 186. Зависимость производительности в образовании углеводородов C₅₊ (a) и их выхода (б) от содержания Со и количества пропиток и скорости синтез-газа

Селективность образования углеводородов C₅₊ снижалась при увеличении доли Co при скорости газа выше 1000 ч⁻¹, причем в случае 15G-1,5 наибольшая селективность 67– 69% была получена при 2000–5000 ч⁻¹, 15G-1,5-30Co/2 — 62–64% при 2000–4000 ч⁻¹, а 15G-1,5-30Co/3 — мало зависела от скорости газа, составляя 57–61% (рис. 187а). Таким образом, 30%-ный катализатор, полученный в 3 пропитки, был наименее селективным из этого ряда катализаторов. При этом селективность образования метана увеличивалась при повышении доли Co в катализаторе и была наибольшей (20–26%) в присутствии 15G-1,5-30Co/3 почти во всем диапазоне скорости газа (рис. 187б). Несколько ниже — 24–26% — этот показатель был в присутствии катализатора 15G-1,5-30Co/2, а наименьшим (16–21%) — 15G-1,5. Таким образом, селективность катализатора в образовании жидких углеводородов снижается при увеличении содержания Co, причем в большей степени — при увеличении числа пропиток.

В синтезе при скорости газа больше 1000 ч⁻¹ выход углеводородов C₂–C₄ также был выше в присутствии катализаторов с большим содержанием Co, причем его дополнительному повышению способствовало увеличение числа пропиток, однако при 6000 ч^{-1} выход этих продуктов не зависел от количества Co и числа пропиток, составляя 18 г/м³ в присутствии всех катализаторов (рис. 188а). Выход диоксида углерода в синтезе при 1000 ч⁻¹ был выше в присутствии катализатора, содержащего 20 мас.% Co, однако при 2000–

6000 ч⁻¹ он увеличивался с повышением доли активного металла, достигая наибольших 10– 63 г/м³ вместо 6–39 г/м³ (рис 188б).



Рис. 187. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ (а) и метана (б) от содержания Со и количества пропиток и скорости синтез-газа



Рис. 188. Зависимость выхода углеводородов C₂–C₄ (а) и CO₂ (б) от содержания Со и количества пропиток и скорости синтез-газа

Таким образом, увеличение доли активного металла в катализаторе привело к увеличению конверсии СО и снижению удельных показателей, особенно активности Со, и не оказало заметного влияния на выход жидких углеводородов, кроме того, при этом снизилась селективность образования углеводородов С₅₊ за счет увеличения выходов побочных продуктов. Стоит отметить, что увеличение числа пропиток для нанесения 30 мас.% Со (и связанное с этим снижение коэффициента связности) оказало дополнительное негативное влияние. Вероятно, это связано с размерами кристаллитов оксидов Со и

равномерности их расположения на поверхности носителя: более мелкие кластеры на поверхности 15G-1,5-30Co/3 располагаются на поверхности носителя более плотно по сравнению с крупными кластерами Со на поверхности 15G-1,5-30Co/2, в том числе заполняя часть транспортных пор, что приводит к снижению интенсивности массопереноса.

4.9.2.2 Влияние доли Со в катализаторе на состав углеводородов С5+

Из данных, приведенных на рис. 189–190, видно, что групповой состав углеводородов С₅₊ зависит от доли активного металла в катализаторе, причем наибольшее отличие было получено выше 1000 ч⁻¹. Так, увеличение содержания Со привело к снижению количества олефинов C5+, однако в присутствии 15G-1,5-30Co/2 оно было ниже полученного в присутствии 20%-ного катализатора только при 2000-4000 ч⁻¹, а 15G-1,5-30Co/3 — 2000-6000 ч⁻¹ (рис. 189а). Увеличение скорости синтез газа приводило к повышению доли олефинов в жидких углеводородов с 8 до 39 мас.% в присутствии 15G-1,5, с 6 до 40 мас.% — 15G-1,5-30Со/2 и с 7 до 32 мас.% — 15G-1,5-30Со/3. Доля нпарафинов С₅₊ снижалась с повышением скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов и была наибольшей (48–88 мас.%) в присутствии 30%-ного катализатора, полученного трехстадийной пропиткой (рис. 189б). В присутствии 15G-1,5-30Co/2 образовывались жидкие углеводороды, в которых доля н-парафинов была выше, чем в присутствии 20%-ного катализатора, только в синтезе при 1000 -2000 ч⁻¹, а в остальном диапазоне температур оно мало зависело от доли Со в катализаторах, полученном в 2 пропитки, и составляла 42-50 мас.%.



Рис. 189. Зависимость содержания олефинов (а) и н-парафинов (б) в углеводородах C₅₊ от содержания Со и количества пропиток и скорости синтез-газа

Доля изопарафинов в углеводородах C_{5+} , полученных при 1000 ч⁻¹, снижалась почти в 3 раза при увеличении содержания Со и количества пропиток (рис. 190). При этом при скорости газа выше 2000 ч⁻¹ она, наоборот, увеличивалась с 18–22 мас.% в присутствии 20%-ного катализатора до 20–25 мас.% — 30%-ных, причем влияния количества пропиток



Рис. 190. Зависимость содержания изопарафинов в углеводородах C₅₊ от содержания Со и количества пропиток и скорости синтез-газа

не наблюдалось. В общем случае повышение скорости синтез-газа приводило к снижению содержания изопарафинов в жидких углеводородах.

Фракционный состав углеводородов С₅₊ также зависел от доли Со в катализаторе и количества пропиток (рис. 191а). Так, количество фракции С5-С10 возрастало при повышении скорости синтез-газа В всех присутствии катализаторов И снижалось при увеличении содержания активного металла и числа пропиток с 64-79 до 50-70 мас.%. Содержание фракции $C_{11}-C_{18}$ снижалось при увеличении

скорости газа и было наибольшим (25–40 мас.%) в углеводородах C₅₊, полученных в присутствии 15G-1,5-30Co/3, а наименьшим (19–29 мас.%) — 15G-1,5 (рис. 1916).

Доля высокомолекулярных углеводородов также снижалась при увеличении скорости синтез-газа, (рис. 192а). При этом увеличение доли Со и количества пропиток приводило к росту концентрации этих компонентов в углеводородах C_{5+} . Так, в присутствии 20%-ного катализатора оно снижалось с 8 мас.% при 1000 ч⁻¹ до 1 мас.% при 5000–6000 ч⁻¹, 15G-1,5-30Co/2 — соответственно с 10 до 2 мас.%, а 15G-1,5-30Co/3 — с 10 до 3 мас.%, что, вероятно, объясняется увеличением содержания Со и снижением из-за этого доступности кислотных центров цеолита для крекинга.

Вероятность роста цепи с образованием углеводородов C_8-C_{16} также была выше в присутствии катализаторов с большим количеством Со почти во всем интервале скоростей газа, однако в меньшей степени зависела от количества пропиток и снижалась с 0,75 до 0,71–0,74 при повышении скорости синтез-газа с 1000 до 5000–6000 ч⁻¹ в присутствии 15G-1,5 и с 0,81 до 0,72–0,74 соответственно в присутствии 30%-ных катализаторов (рис. 1926).

Таким образом, состав углеводородов C₅₊ зависел от доли Со в катализаторе и количества пропиток, использованных для его нанесения. Увеличение содержания

активного компонента приводило к снижению доли олефинов и увеличению — нпарафинов, что свидетельствует о блокировке части цеолитных активных центров, причем в большей степени — более мелкими кристаллитами оксидов Со. Подтверждением этой точки зрения (а не вклада гидрирования) может служить увеличение доли углеводородов C_{11+} , а особенно — C_{19+} , которое увеличилось в 2–3 раза при скорости синтез-газа выше 1000 ч⁻¹. Интересно отметить, что вероятность роста цепи с образованием углеводородов $C_{8-}C_{16}$ при этом увеличилась не столь значительно, особенно при коротких временах контакта.



Рис. 191. Зависимость содержания фракций C_5-C_{10} (а) и $C_{11}-C_{18}$ (б) в углеводородах C_{5+} от содержания Со и количества пропиток и скорости синтез-газа



Рис. 192. Зависимость содержания углеводородов C₁₉₊ в жидких продуктах (а) и вероятности роста цепи (б) от содержания Со и количества пропиток и скорости синтез-газа

На основании анализа результатов, описанных в этой главе, можно сделать некоторые промежуточные выводы:

1. Увеличение доли активного металла в катализаторе в 1,5 раза привело к повышению объема транспортных пор, однако при этом снизился коэффициент теплопроводности (в 1,4 раза), а коэффициент связности определялся количеством пропиток, увеличиваясь на 15% при двукратной и снижаясь на 15% — трехкратной. Увеличение количества пропиток при нанесении Со привело к снижению объема макропор.

2. Увеличение количества Со в катализаторе привело к увеличению конверсии СО, однако выход жидких углеводородов при этом практически не изменился, а селективность образования целевых продуктов снизилась. Удельные показатели также снизились, причем активность Со наиболее значительно — в те же 1,5 раза, причем количество пропиток значительного влияния не оказывало.

3. Увеличение доли Со в катализаторе привело к значительным изменениям в составе углеводородов C_{5+} . При этом доля олефинов снизилась, а н-парафинов — увеличилась, что свидетельствует о блокировке части цеолитных активных центров, причем в большей степени — мелкими кристаллитами оксидов Со, полученных при пропитке в 3 этапа. Подтверждением этой точки зрения (а не вклада гидрирования) может служить увеличение доли углеводородов C_{19+} , которое возросло в 2–3 раза, причем в большей степени в присутствии катализатора, полученного тройной пропиткой. Кроме того, незначительное увеличение вероятности роста цепи с образованием углеводородов C_8 – C_{16} при повышении доли Со также может объясняться снижением количества (а не полным исчезновением) доступных кислотных центров.

4. По сумме показателей наиболее перспективным для промышленного применения является катализатор 15G-1,5, содержащий 20 мас.% Со.

4.10 Сравнение каталитических свойств лабораторного и промышленного образцов катализатора Infra S2 на лабораторном стенде

Таким образом, для масштабирования методики получения кобальтового катализатора на основе цеолита HBeta и теплопроводящей добавки — терморасширенного графита — был выбран катализатор 15G-1,5. Катализатор приготовлен экструзией пасты носителя через фильеру с отверстием диаметром 1,5 мм, на который после выдерживания на воздухе, сушки и прокаливания наносили кобальт пропиткой водным раствором его нитрата, а количество раствора рассчитывали по влагоемкости. По приготовлению полученные катализаторы содержат 20 мас.% Со, 24 мас.% цеолита HBeta, 16 мас.% ТРГ и 40 мас.% оксида алюминия. Производство катализатора было налажено на катализаторной

фабрике, принадлежащей ООО «ИНФРА», а катализатор получил название ИНФРА S2 (Приложение 2). Опытная партия составляла 100 кг, всего было приготовлено 15 партий, для тестирования в СФТ в лабораторном стенде была отобрана выборочная партия S2No1.

Пористая система катализаторов была охарактеризована по сорбции азота и влагоемкости (табл. 25). Интересно отметить, что катализатор, приготовленный на катализаторной фабрике, отличался значительно (в 1,6 раз) большей удельной поверхностью, что может быть связано с изменением условий пептизации бемита, в первую очередь, временем созревания геля, поскольку длительность перемешивания пасты в фабричной месильной машине была в 5–6 раз больше, чем ручное смешивание в лаборатории, что могло привести к образованию после прокаливания экструдатов оксида алюминия, характеризующегося большим объемом микро- и мезопор.

Название	Влагоем	Удельная	Объем	Средний	Коэффициент	Плотность
	кость,	поверхность	пор по	диаметр	теплопровод-	слоя, г/см ³
	см ³ /г	(БЭТ), м²/г	BJH,	пор, Å	ности,	
			см ³ /г		Вт/(м·К)	
15G-1,5	0,33	154	0,079	34	12,1	0,66
S2No1	0,35	252	0,171	48	8,99	0,69

Таблица 25. Характеристики пористой системы катализаторов

Действительно, фабричный образец характеризуется объемом мезопор, рассчитанным методом ВЈН, 0,171 см³/г, что в 2 раза выше, чем у лабораторного (табл. 25). При этом увеличился и средний диаметр пор, рассчитанный по сорбции азота, с 34 до 48 Å. Коэффициент теплопроводности гранул катализатора, полученного на катализаторной фабрике, был ниже (8,99 Вт/(м·К)), чем полученного в лаборатории (12,1 Вт/м·К), как и коэффициент связности (3,15 и 3,99 Вт·мм²/(г·К) соответственно). Однако плотность слоя катализатора фабричного приготовления была выше, чем лабораторного.

4.10.1 Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша

Все катализаторы были активированы в токе водорода при 400 °С и подвергнуты разработке — постепенному повышению температуры со 170°С до оптимальной в режиме stop-and-go. Оптимальной температурой считали ту, при которой производительность катализатора по углеводородам C_{5+} и их выход с 1 м³ синтез-газа, приведенного к нормальным условиям (273K, 760 мм Hg), были наибольшими. Далее начинали повышение скорости синтез-газа с шагом 1000 ч⁻¹ в день. Результаты тестирования приведены в Приложении 1 (Протоколы 29 и 35).

Из данных, приведенных на рис. 193а, видно, что конверсия СО в целом снижается при увеличении скорости синтез-газа в присутствии обоих катализаторов, причем разброс

данных не превышает 5 % (относительных): так, при 1000 ч⁻¹ конверсия СО составляет 79±2%, при 2000 ч⁻¹ — 91±2%, а при 6000 ч⁻¹ — 62±1%. Удельная активность Со, наоборот, увеличивается при повышении скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов, составляя 20 мкмоль/(с \cdot г_{Со}) при 1000 ч⁻¹ и 96–101 мкмоль/(с \cdot г_{Со}) при 6000 ч⁻¹ (рис. 1936).



Рис. 193. Зависимость конверсии СО (а) и удельной активности Со (б) от скорости синтез-газа в присутствии лабораторного и фабричного образцов катализатора

Производительность катализаторов повышалась со 113–124 до 588–659 г/($\Gamma_{\rm kT}$ ·ч) при увеличении скорости синтез-газа с 1000 до 6000 ч⁻¹, причем можно отметить, что катализатор, приготовленный на фабрике, характеризовался несколько меньшей производительностью почти во всем интервале скоростей (рис. 194а). Выход углеводородов С₅₊, полученный при 1000 ч⁻¹ в присутствии лабораторного образца, был ниже (83 г/м³), чем в присутствии фабричного (97 г/м³), однако при повышении скорости синтез-газа эта разница уменьшалась: он увеличивался до 116–120 г/м³ при 2000 ч⁻¹ с последующим снижением до 76–80 г/м³ при 6000 ч⁻¹ (рис. 194б).

Селективность образования углеводородов C_{5+} при 1000 ч⁻¹ была выше в присутствии катализатора, приготовленного на фабрике (61%), однако при 2000–3000 ч⁻¹ его селективность и селективность лабораторного образца были близки, причем наибольшим этот показатель был при 3000 ч⁻¹ — 69–70% (рис. 195а). При повышении скорости газа до 6000 ч⁻¹ селективность образования углеводородов C_{5+} снижалась в присутствии обоих катализаторов, однако в присутствии лабораторного — в меньшей степени, составляя 65–69 % против 61–65%, характеризующих фабричный образец.

Селективность в образовании метана катализатора лабораторного приготовления была наименьшей при 2000–4000 ч⁻¹ и составляла 16–17%, а фабричного — при 3000 ч⁻¹ (те же 17%). Однако в условиях повышенной нагрузки по синтез-газу катализатор фабричного

приготовления был более селективным в образовании этого побочного продукта: при 4000– 6000 ч⁻¹ она составляла 20–21%, а лабораторного образца — 17–20% (рис. 195б).



Рис. 194. Зависимость производительности в образовании углеводородов C₅₊ (a) и их выхода (б) от скорости синтез-газа в присутствии лабораторного и фабричного образцов катализатора



Рис. 195. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ (а) и метана (б) от скорости синтез-газа в присутствии лабораторного и фабричного образцов катализатора

Выход углеводородов C₂–C₄ мало зависел от скорости синтез-газа, составляя 16–21 г/м³ (рис. 196а), однако можно отметить, что при 6000 ч⁻¹ он также был ниже в присутствии лабораторного образца. Выход диоксида углерода в целом снижался при увеличении скорости синтез-газа, однако почти во всем диапазоне скоростей был выше в присутствии фабричного образца, достигая 10–40 вместо 6–36 г/м³ в диапазоне 2000–6000 ч⁻¹ (рис 1966).



Рис. 196. Зависимость выхода углеводородов C₂–C₄ (а) и CO₂ (б) от скорости синтез-газа в присутствии лабораторного и фабричного образцов катализатора

Таким образом, способ получения катализатора 15G-1,5, на основе цеолита HBeta и теплопроводящей добавки — терморасширенного графита, был успешно освоен на катализаторной фабрике.

4.10.2 Влияние масштаба производства катализатора на состав жидких углеводородов

Из данных, приведенных на рис. 197–198, видно, что групповой состав углеводородов C₅₊ в большей степени зависит от скорости синтез-газа, чем от масштаба производства, причем основные отличия наблюдались в синтезе при 1000 ч⁻¹ в соотношении олефинов/изопарафинов.



Рис. 197. Зависимость содержания олефинов (а) и н-парафинов (б) в углеводородах C₅₊ от скорости синтез-газа в присутствии лабораторного и фабричного образцов катализатора

Так, в присутствии лабораторного образца доля олефинов C_{5+} увеличивалась с 8 до 39 мас.% при повышении скорости синтез-газа с 1000 до 6000 ч⁻¹, а фабричного — с 16 до 43 мас.% соответственно (рис. 197а). Доля н-парафинов C_{5+} при этом снижалась с 60–62 до 37–42 мас.% при уменьшении времени контакта в присутствии обоих образцов (рис. 1976). Наибольшие отличия в количестве н-парафинов наблюдались при скорости выше 3000 ч⁻¹, когда оно было несколько ниже в присутствии катализатора фабричного приготовления, что может быть связано с его несколько меньшей теплопроводностью, а, следовательно, большей вероятности местных перегревов.



Рис. 198. Зависимость содержания изопарафинов в углеводородах C₅₊ от скорости синтез-газа в присутствии лабораторного и фабричного образцов катализатора

Доля изопарафинов в углеводородах C_{5+} снижалась с 24 мас.% при 1000–2000 ч⁻¹ до 18– 20 мас.% при 3000–6000 ч⁻¹ в присутствии фабричного образца и с 30 мас.% при 1000 ч⁻¹ до 18–19 мас.% при 4000–6000 ч⁻¹ лабораторного, практически не завися от масштаба производства (рис. 198).

Фракционный состав углеводородов C₅₊ также зависел от скорости синтез-газа (рис. 199, 200а). Так, при повышении скорости газа доля углеводородов C₅–C₁₀ в жидких продуктах увеличивалась с 53–64 мас.% при 1000 ч⁻¹ до 76–77 мас.% при 6000 ч⁻¹, причем в

присутствии лабораторного образца при низких скоростях газа образовывались более легкие продукты (рис. 199а). При этом доля углеводородов C_{11} – C_{18} снижалась с 29–40 до 22–23 мас.%, причем наибольшие различия наблюдались при скоростях газа меньше 5000 ч⁻¹: в этих условиях в присутствии катализатора фабричного приготовления образовывались жидкие углеводороды, содержащее в 1,3–1,5 раза больше фракции C_{11} – C_{18} (рис. 199б). Содержание углеводородов C_{19+} также снижалось (с 7–8 до 1 мас.%) при повышении скорости синтез-газа, причем мало зависело от масштаба производства катализатора (рис. 200а).

Вероятность роста цепи с образованием углеводородов C_8-C_{16} снижалась при увеличении скорости синтез-газа в присутствии фабричного образца и мало от нее зависела — лабораторного (рис. 200б). Так, в первом случае она снижалась с 0,79 при 1000 ч⁻¹ до 0,71 при 6000 ч⁻¹, а во втором — составляла 0,71–0,75 с небольшим минимумом при 4000–5000 ч⁻¹.



Рис. 199. Зависимость содержания фракций C_5-C_{10} (а) и $C_{11}-C_{18}$ (б) в углеводородах C_{5+} от скорости синтез-газа в присутствии лабораторного и фабричного образцов катализатора



Рис. 200. Зависимость содержания углеводородов С₁₉₊ в жидких продуктах (а) и вероятности роста цепи (б) от скорости синтез-газа в присутствии лабораторного и фабричного образцов катализатора

Таким образом, в присутствии лабораторного образца катализатора 15G-1,5 образовывались более легкие углеводороды C₅₊, характеризующиеся меньшей вероятностью роста цепи с образованием углеводородов C₈–C₁₆, в условиях низких скоростей синтез-газа, при этом групповой состав жидких углеводородов отличался незначительно.

На основании анализа результатов, описанных в этой главе, можно заключить, что:

1. Лабораторная методика приготовления катализатора 15G-1.5 была успешно масштабирована и освоена в условиях катализаторной фабрики

2. На катализаторной фабрике ООО «ИНФРА» было приготовлено 3 тонны катализатора ИНФРА S2 для загрузки в 1100-трубный реактор опытного производства синтетической нефти.

4.11 Сравнение каталитических свойств промышленных катализаторов ИНФРА S1 и ИНФРА S2 в реакторной трубе промышленного размера

Выборочные партии промышленных катализаторов ИНФРА S1 и ИНФРА S2 прошли сравнительное тестирование в реакторной трубе с внутренним диаметром 12 мм и длиной 6 м на демонстрационном стенде непрерывного действия, описанном в Главе 3.4.2. Катализаторы были приготовлены на катализаторной фабрике экструзией пасты носителя через фильеру с отверстием диаметром 2,5 мм для S1 и 1,5 мм для S2, на который после выдерживания на воздухе, сушки и прокаливания наносили кобальт пропиткой водным раствором его нитрата, а количество раствора рассчитывали по влагоемкости. Состав катализаторов по приготовлению приведен в табл. 26.

	Компоненты (мас. %)						
Нарраниа			Цеонит	Теплопроводящая добавка			
Пазванис	Co	Бемит	Цеолит НВото	Металлический	Терморасширенный		
			IIDeta	алюминий	графит		
ИНФРА S1 (далее S1)	20	16	24	40	_		
ИНФРА S2 (далее S2)	20	40	24		16		

Таблица 26. Состав катализаторов по приготовлению

Пористая система катализаторов была охарактеризована по сорбции азота и влагоемкости (табл. 27). Катализатор на основе ТРГ отличался значительно большей удельной поверхностью (в 1,7 раз) и объемом мезопор (в 2,8 раз). При этом объем макропор был выше у катализатора на основе металлического алюминия, хотя и незначительно — 0,39 вместо 0,35 см³/г. Средний диаметр пор, рассчитанный по сорбции азота, у катализатора на основе алюминия был ниже, чем на основе ТРГ, составляя 37 и 48 Å соответственно. Отличия в характеристиках пористой системы связаны со значительными отличиями в текстурных свойствах и количествах исходных порошков теплопроводящих добавок. Кроме того, катализаторы содержат различное количество связующего — 16 и 40 мас.% по приготовлению соответственно S1 и S2. Возможно, именно дополнительное количество оксида алюминия является источником дополнительного количества мезопор и удельной поверхности. Коэффициент теплопроводности гранул катализатора на основе ТРГ был выше (8,99 Вт/(м·К)), чем на основе металлического алюминия (4,02 Вт/м·К), как и коэффициент связности (3,15 и 1,57 Вт·мм²/(г·К) соответственно). Однако плотность слоя

катализатора S1 на основе металлического алюминия была выше в 1,2 раза, чем S2, не смотря на различие в размере гранул, которые составляли 2,5×2,5 и 1,5×1,5–2 мм (табл. 27).

Название	Влагоем	Удельная	Объем	Средний	Коэффициент	Плотность
	кость,	поверхность	пор по	диаметр	теплопровод-	слоя, г/см ³
	см ³ /г	(БЭТ), м ² /г	BJH,	пор, Å	ности,	
			см ³ /г	_	Вт/(м·К)	
S1	0,39	149	0,061	37	4,02	0,74
S2	0,35	252	0,171	48	8,99	0,63

Таблица 27. Характеристики пористой системы катализаторов

4.11.1 Влияние скорости синтез-газа на показатели синтеза Фишера-Тропша

Оба катализатора были активированы в токе водорода при 380 °C в течение 2 часов при скорости подачи водорода 1 м/с и подвергнуты разработке — постепенному повышению температуры со 160 до 223°C в токе синтез-газа с мольным соотношением H_2 :CO = 2,1, подаваемого со скоростью 300 ч⁻¹. Далее повышали скорость синтез-газа с 300 до 4000 ч⁻¹ с шагом, составляющим 15% от текущей скорости. При снижении конверсии CO до 50–58% прибавляли 2–3°C. Каждый шаг при изменениях условий синтеза проводили с интервалом 24 ч. Газообразные продукты синтеза анализировали каждые 6 ч (4 раза в сутки), жидкие продукты отбирали 1 раз в сутки. Тестирование проводили в течение 800 ч.

На рис. 201 приведены зависимости температуры синтеза и конверсии CO от скорости синтез-газа. Из представленных данных очевидно, что диапазон температур, необходимый для обеспечения конверсии CO не ниже 60%, не зависел от состава катализатора. В целом оптимальная температура синтеза увеличивалась при повышении скорости газа, достигая 261-263°C при 4000 ч⁻¹. Можно отметить, что конверсия CO в присутствии катализатора на основе ТРГ была несколько выше почти во всем диапазоне скоростей газа, особенно в интервале 770–2000 ч⁻¹.

Производительность обоих катализаторов увеличивалась при повышении скорости синтез-газа (рис. 202). Наибольшей во всем диапазоне скоростей была производительность 1 кг катализатора S2, которая достигала 500 г/(кг·ч) при 4000 ч⁻¹. Производительность 1 кг S1 при этом не превышала 350 г/(кг·ч). Причем, не смотря на меньшую плотность слоя катализатора S2, производительность единицы его объема также была выше и достигала 320 г/(л·ч) при 4000 ч⁻¹, тогда как производительность 1 л S1 не превышала 240 г/(л·ч).

Селективность S1 в образовании жидких углеводородов снижалась до ~54% при повышении скорости синтез-газа до 480 ч⁻¹ и увеличивалась до 62–64% при 1000–3000 ч⁻¹, составляя ~54% при наибольшей скорости и производительности (рис. 203). Селективность

S2 в образовании жидких углеводородов в меньшей степени зависела от скорости синтезгаза, составляя минимальные 63–64% при 600–770 ч⁻¹ и увеличивалась до 67–69% при 1250– 3000 ч⁻¹, составляя ~64% при наибольшей скорости и производительности.



Рис. 201. Зависимость температуры синтеза и конверсии СО от скорости синтез-газа



Рис. 202. Зависимость производительности единицы массы катализатора (Пм) и единицы объема катализатора (По) от скорости синтез-газа

Наблюдаемый разброс этого показателя в диапазоне 38-72% при 1000 ч⁻¹ связан с интенсификацией местных перегревов при повышении скорости синтез-газа с 770 до 1000 ч⁻¹, которые снизились в течение суток и не повторялись при дальнейшем повышении скорости газа (рис. 203). Интересно отметить, что разброс в селективности образования жидких углеводородов в течение суток начал увеличиваться еще при переходе с 480 до 600 ч⁻¹, причем интервал разброса возрастал при дальнейшем повышении скорости газа до наибольшего при 1000 ч⁻¹. В присутствии S2 подобное явление наблюдалось при повышении скорости газа с 1600 до 2000 и с 2500 до 3000 ч⁻¹, однако объясняется дополнительным увеличением температуры при 2000 ч⁻¹.



Рис. 203. Зависимость селективности образования жидких углеводородов (C5+) и метана (CH4) от скорости синтез-газа

Селективность S1 в образовании метана увеличивалась до ~31% при повышении скорости синтез-газа до 480 ч⁻¹ и снижалась до ~23% при 1000–3000 ч⁻¹, составляя ~29% при наибольшей скорости и производительности (рис. 203). Селективность S2 в образовании метана в меньшей степени зависела от скорости синтез-газа, составляя минимальные 19–21% при 1600–3000 ч⁻¹ и увеличивалась до 22–25% при 4000 ч⁻¹. Наблюдаемый разброс этого показателя в диапазоне 15–42% при 1000 ч⁻¹ связан с интенсификацией местных перегревов при повышении скорости синтез-газа с 770 до 1000 ч⁻¹, которые снизились в течение суток и не повторялись при дальнейшем повышении скорости газа. Интервал разброса начал увеличиваться при 600 ч⁻¹, составляя 22–24% в этом случае и 22–27% — при 770 ч⁻¹, а при 1250 ч⁻¹ он уменьшился до 20–24%.

Интересно отметить, что выход углеводородов C_2-C_4 был более чувствительным параметром к повышению скорости синтез-газа, чем селективность образования метана, и увеличивался в первые 6 ч после повышения скорости, снижаясь через 24 ч (рис. 204). Так, в присутствии катализатора S1 выход этих продуктов был наибольшим, составляя 19–24 г/м³, при 480–1000 ч⁻¹, снижаясь до 13–18% при 1600–3000 ч⁻¹ и составляя 15–19% при 4000 ч⁻¹. В присутствии S2 выход углеводородов C_2-C_4 в меньшей степени зависел от скорости синтез-газа, достигая 14–18% при 1600 ч⁻¹ и снижаясь до 12–15% при 2500 ч⁻¹. В условиях наибольшей производительности этот показатель составляя 14–17 г/м³.

Выход CO₂ в присутствии катализатора S1 был наибольшим, достигая 27 г/м³ при 300 ч⁻¹, снижаясь до минимальных 2–4 г/м³ при 4000 ч⁻¹ (рис. 204). В присутствии S2 наибольший выход этого продукта был получен также при 300 ч⁻¹, который составлял 24 г/м³, который снижался до 2–5 г/м³ при 2500–3000 ч⁻¹, однако при 4000 ч⁻¹ он был несколько выше полученного в присутствии S1 — до 7 г/м³.



Рис. 204. Зависимость выхода углеводородов C₂–C₄ (C2-C4) и диоксида углерода (CO2) от скорости синтез-газа

Таким образом, катализатор на основе ТРГ ИНФРА S2, изготовленный на фабрике, при тестировании в реакторной трубе длиной 6 м был более производительным и селективным в образовании жидких углеводородов C₅₊, чем ИНФРА S1 на основе металлического алюминия фабричного изготовления.

В таблице 28 приведены материальные балансы, полученные в присутствии катализаторов S1 и S2. Для расчетов жидкие продукты синтеза собирались в течение 9 часов, за которые было собрано соответственно 1,71 и 1,93 л жидких углеводородов и 3,25 и 3,15 л воды. Состав газов за 9 ч был проанализирован по 2 раза каждый, последний раз — за 1 ч до отбора жидких продуктов. Из представленных данных видно, что баланс по каждому элементу составляет не более ±2,5%.

Таблица 28. Материальные балансы

Катализатор		ИНФРА S1						ИНФРА S2				
Масса, г			47	3,9			405,3					
Объем, мл		639,2						639				
Условия	2	2 MПа, H ₂ :CO = 2,1, 4000 ч ⁻¹ , 261 °C,						МПа, На	$_{2}:CO = 2,$	1, 4000 ч	ı⁻¹, 258 °(C,
синтеза	į	длительн	юсть сбо	ра прод	уктов 9 ч	ł	j	длителы	юсть сбо	ра прод	уктов 9 ч	f
Ооъем газа (н.у.), л												
входящего			233	81,8					235	44,5		
образовав- шегося			113	05,5					116	40,0		
Объем обра- зовавшихся, мп												
УВ С5+			17	10					19	30		
H ₂ O			32	50					31	50		
	Содер- жание, об. %	Выход, г/м ³	Macca, г	С, г	Н, г	О, г	Содер- жание, об. %	Выход, г/м ³	Macca, г	С, г	Н, г	О, г
Входящий газ:												
CO	31,1		9080,9	3891,8		5189,1	30,8		9061,7	3883,6		5178,1
H ₂	65,5		1366,8		1366,8		65,7		1380,7		1380,7	
CH ₄	0,7		120,2	90,2	30,1		0,9		144,6	108,5	36,2	
N ₂	2,6		771,6				2,6		777,0			
CO ₂	0,1		45,9	12,5		33,4	0,0		13,9	3,8		10,1
Итого	100,0		11385,5	3994,5	1396,9	5222,5	100,0		11377,9	3995,8	1416,9	5188,2
Образовав-												
шиися газ:	25.9		2650.2	1564 4		2085.0	26.0		2807.0	1670 5		2227.4
	23,8		521.7	1304,4	5217	2083,9	20,8		581.0	1070,5	591.0	2227,4
	55		771.6		551,7		53		777.0		381,0	
	3,5	40.4	1065.0	700.5	266.5		10.0	20.3	833.0	625 4	208.5	
	0.7	40,4	164.3	199,5	200,5	110.5	0.4	29,3	08.3	26.8	208,5	71.5
	0,7	0.1	2.8	2.4	0.4	119,5	0,4	0.1	20	20,8	0.4	/1,5
C ₂ H ₄	0,0	0,1 4.6	2,0	2,4 86.0	14.3		0,0	3.2	74.8	59.9	10.0	
C ₂ H ₆	0.4	4.0	93.3	79.9	13.3		0,3	2.9	67.7	58.0	9.7	
C ₃ H ₀	0.4	4.2	97.7	79.9	13,3		0.3	3.0	70.9	58.0	9.7	
C ₄ H ₈	0.1	1.5	33.9	29.1	4.8		0.1	1.1	26.2	22.4	3.7	
C4H10	0.4	4.6	108.3	89.6	18.7		0.3	3.8	90.4	74.8	15.6	
УВ C ₅₊		58.5	1368.0	1172.6	195.4			65.6	1544.0	1323.4	220.6	
H ₂ O		139,0	3250,0	- 7-	361,1	2888,9		133,8	3150,0	7	350,0	2800,0
Итого		,	11245.3	3948.3	1419.6	5094.3	100.0	,	11215.0	3921.8	1409.1	5098.9
Баланс, мас.%							- 7 -	1	- ,•	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	- 7 -	7*
Н			1	,6					-0	,6		
С			-1	,2					-1	,8		
0			-2	.,5			-1,7					

В таблице 29 приведены некоторые параметры синтеза, полученные при тестировании промышленных катализаторов S1 и S2 в реакторах разного размера. В лабораторном реакторе тестировалось 2,5 см³ катализатора в режиме пуск-остановка, а в демонстрационном — 639 см³. Синтез проводили при 2 МПа, для сравнения выбрана оптимальная для промышленной реализации скорость подачи синтез-газа 4000 ч⁻¹ (соотношение $H_2/CO = 2-2,1$ (мольн.)). Основное отличие, полученное при тестировании в реакторах разного размера, — оптимальная температура синтеза. Очевидно, что в демонстрационном реакторе практически одинаковая конверсия СО была получена при температуре на ~30°С выше, чем в лабораторном. Это объясняется тем, что в лабораторном реакторе синтез проводили в режиме пуск-остановка, и при повышении температуры со скоростью 6–7°С/мин на поверхности гранул возникали местные перегревы, приводящие к повышению температуры гранул по сравнению с температурой слоя, которую мы и измеряли, причем не в середине слоя, а ближе к стенке реактора (см. рис. 14, Глава 3.4.2). В демонстрационном реакторе тестирование проводили в непрерывном режиме, гранулы катализатора были относительно более термически стабильны, поэтому температура, которую показывали термопары, была ближе к температуре гранул катализатора и, соответственно, к истинной температуре синтеза.

Катализатор	S 1		S2		
Реактор	Демонстрационный	Лабораторный	Демонстрационный	Лабораторный	
T, ℃	261	229	258	228	
K CO, %	57	60	69	74	
Пм, г/(кг•ч)	323	425	512	503	
По, г/(л·ч)	239	282	323	346	
S _{C5+} , %	54	66	60	65	
S _{CH4} , %	31	19	26	20	

Таблица 29. Зависимость каталитических параметров от размера реактора при 4000 ч⁻¹

Из данных, представленных в таблице 29, видно, что производительность и селективность катализаторов, испытанных в лабораторном реакторе, были выше, чем демонстрационном, что, вероятно, также связано с нестационарным тепловым режимом гранул. Наибольшим это отличие было в присутствии катализатора S1 на основе металлического алюминия, которое можно объяснить более низким коэффициентом теплопроводности, благодаря которому гранулы этого катализатора в условиях повышенной нагрузки по синтез-газу теряли термическую стабильность, что приводило к снижению селективности образования целевых продуктов и увеличению — метана. Интересно также отметить, что производительность единицы массы катализатора S2

сохранялась при масштабировании процесса, однако плотность слоя катализатора в реакторе длиной 6 м была ниже, что привело к некоторому (хотя и незначительному) снижению производительности единицы объема.

Таким образом, увеличение длины реактора с лабораторного до промышленного не оказало значительного негативного влияния на показатели СФТ, особенно в присутствии катализатора на основе ТРГ, характеризующегося высокими коэффициентами теплопроводности и связности.

4.11.2 Сравнительный анализ состава жидких углеводородов, полученных в присутствии промышленных катализаторов ИНФРА S1 и ИНФРА S2

Из данных, приведенных в рис. 205, видно, что групповой состав углеводородов C₅₊ в большей степени зависит от скорости синтез-газа, чем от состава катализатора. Так, в присутствии обоих катализаторов доля олефинов C₅₊ увеличивалась с 4 до 29–32 мас.% при повышении скорости синтез-газа с 300 до 4000 ч⁻¹, однако в присутствии катализатора на основе металлического алюминия была несколько выше практически во всем интервале скоростей газа, особенно при 600–1000 ч⁻¹. Вероятно, это объясняется меньшей вероятностью местных перегревов в гранулах катализатора S2, характеризующихся большим коэффициентом теплопроводности, поскольку скорость реакций с образованием олефинов, протекающих на поверхности цеолита, увеличивается при повышении температуры в зоне реакции. Доля н-парафинов C₅₊ при этом снижалась с 82–85 до 58–59 мас.%, причем была выше в присутствии катализатора на основе ТРГ.



Рис. 205. Зависимость группового состава углеводородов C₅₊, полученных в присутствии катализаторов S1 и S2, от скорости синтез-газа

Доля изопарафинов в углеводородах C₅₊, полученных в присутствии S1, была выше полученной в присутствии S2 в диапазоне 300–600 ч⁻¹ — соответственно 14–17 и 11–13 мас.%, мало зависела от состава катализатора при 1000–1250 ч⁻¹ — соответственно 14–16 и 248

15–17 мас.% и была ниже в остальном диапазоне скоростей — соответственно 10–11 и 12– 14 мас.% (рис. 205).

Фракционный состав углеводородов C_{5+} также зависел от состава катализатора и скорости синтез-газа (рис. 206). Так, при повышении скорости газа доля углеводородов C_{5-} C_{10} в жидких продуктах увеличивалась с 57–61 мас.% при 300 ч⁻¹ до 71–74 мас.% при 4000 ч⁻¹, причем в присутствии катализатора на основе металлического алюминия была выше во всем диапазоне скоростей. Вероятно, это также объясняется большей вероятностью местных перегревов в гранулах катализатора S1, характеризующихся меньшим коэффициентом теплопроводности, поскольку вероятность протекания крекинга на кислотных центрах цеолита увеличивается при повышении температуры в зоне реакции. При этом доля углеводородов C₁₁–C₁₈ снижалась с 32–35 до 24–27 мас.% и была выше в присутствии катализатора S2 во всем диапазоне скоростей газа. Содержание углеводородов C₁₉₊ также снижалось (с 7–8 до 1 мас.%) при повышении скорости синтез-газа, причем в диапазоне 300–1000 ч⁻¹ оно было выше в присутствии катализатора на основе ТРГ, а в остальном диапазоне мало зависело от типа теплопроводящей добавки.



Рис. 206. Зависимость фракционного состава углеводородов C₅₊ и верояности роста цепи, полученных в присутствии катализаторов S1 и S2, от скорости синтез-газа

Вероятность роста цепи с образованием углеводородов C_8-C_{16} снижалась при увеличении скорости синтез-газа в присутствии обоих катализаторов (рис. 206). Однако в случае S2, характеризующегося большим коэффициентом теплопроводности, она была несколько выше и снижалась с 0,8 при 300 ч⁻¹ до 0,73 при 4000 ч⁻¹, а в присутствии S1 — соответственно с 0,78 до 0,72.

Таким образом, в присутствии катализатора S1 образовывались более легкие углеводороды C₅₊, характеризующиеся меньшей вероятностью роста цепи с образованием углеводородов C₈–C₁₆ и содержащие большее количество олефинов. Состав смесей жидких углеводородов, полученных в реакторной трубе промышленного масштаба, был дополнительно проанализирован в сертифицированных лабораториях, таких как ВНИИНП, Сейболт, НИИ 25. Согласно предоставленным отчетам, температура конца кипения смеси жидких углеводородов по ГОСТ 2177-99 и ASTM D 86-12 составляет 361,2°C. При этом 58,5% выкипают при 200°C и 88,5% — при 300°C. Кроме того, НИИ 25 классифицировал нашу смесь жидких углеводородов (синтетическую нефть) в соответствии с ГОСТ Р 51858-2002, применяемом при оценке качества сырой нефти, как класс нефти 1 (малосернистая), по плотности — тип 0 (особо легкая), по степени подготовки — группа 1 и по массовой доле сероводорода и легких меркаптанов — вид 1. Было также отмечено, что исследованная синтетическая нефть имеет улучшенный состав по сравнению с сырой нефтью, так как не содержит серо-, азотсодержащих соединений, характеризуется низкой плотностью и кинематической вязкостью, следовым количеством воды, отсутствием водорастворимых кислот и щелочей.

Таким образом, кобальтовые катализаторы, содержащие цеолит в H-форме и теплопроводящую добавку — металлический алюминий или терморасширенных графит — позволяют уже на выходе из реактора СФТ получать смесь жидких углеводородов, не требующую дополнительной гидропереработки при высоких температурах и давлениях и использования повышенного количества водорода и благородных металлов в составе катализаторов.

На основании анализа результатов, описанных в этой главе, можно заключить, что:

1. Промышленные катализаторы S1 и S2 позволяют получать жидкие углеводороды с высокой производительностью в условиях высоких нагрузок по синтез-газу: 320–500 г с 1 кг катализатора и 240–320 г с 1 л катализатора.

2. Катализатор S2 на основе терморасширенного графита является более производительным и селективным в образовании углеводородов C₅₊, чем катализатор S1 на основе металлического алюминия, что объясняется более высокими коэффициентами теплопроводности и связности. Благодаря этому для обеспечения показателей, лучших, чем в присутствии S1, требуется меньшая плотность гранул, а, следовательно, и меньшее на единицу реакторного пространства количество Со, вклад которого в себестоимость катализатора значителен (биржевая стоимость — 30000 \$/тонна).

3. Катализатор S2 безопасней в изготовлении и эксплуатации, чем S1, содержащий металлический алюминий, который чувствителен к окислительной среде, особенно при повышенных температурах.

4. Жидкие углеводороды, образующиеся в присутствии катализатора S2, содержат меньше олефинов и фракции C₅–C₁₀ и характеризуются большей вероятностью роста цепи с образованием углеводородов C₈–C₁₆, что также объясняется более высокими коэффициентами теплопроводности и связности, обеспечивающими тепломассообмен, снижающий глубину крекинга без увеличения доли высокомолекулярных компонентов.

4.12 Сравнительное исследование вторичных превращений жидких углеводородов в присутствии Со и Со-цеолитного катализаторов

Благодаря популярности цеолитов в качестве катализаторов промышленных процессов переработки углеводородов [28, 29, 169–172], существует много литературы, посвященной изучению их каталитической активности при температурах, значительно превышающих характерные для СФТ в присутствии Со катализаторов, тогда как данные об их активности в диапазоне температур 170–260°С, немногочисленны и разрознены. Тем не менее не вызывает сомнения, что состав жидких углеводородов, полученных в присутствии Со цеолит-содержащих катализаторов, во многом зависит от свойств цеолита. Понимание роли цеолита в формировании состава жидких продуктов синтеза, образующихся из СО и H₂ в присутствии Со катализаторов, невозможно без исследования превращений жидких углеводородов на поверхности Со-цеолитных катализаторов в условиях низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша, а именно при 170–260°С и в присутствии воды — одного из основных побочных продуктов синтеза. Кроме того, одной из часто обсуждаемых проблем, которые могут возникнуть при проведении СФТ в присутствии Соцеолитных катализаторов, может стать образование дополнительных количеств метана как продукта гидрокрекинга, однако влияние цеолита на количество метана как продукта вторичных превращений углеводородов в условиях СФТ ранее не исследовалась.

Таким образом, следующая глава будет посвящена сравнительному анализу продуктов превращения смеси синтетических жидких углеводородов, полученных из CO и H_2 в присутствии Co катализатора, не содержащего цеолитов, при ее контакте с промышленными катализаторами ИНФРА S2 и ИНФРА D1, соответственно содержащим и не содержащим цеолит HBeta, в токе водорода и присутствии воды в интервале температур 170–260°C. Методика эксперимента описана в Главе 3.4.3.

Катализаторы были приготовлены на катализаторной фабрике экструзией пасты носителя через фильеру с отверстием диаметром 1,5 мм, на который после выдерживания на воздухе, сушки и прокаливания наносили кобальт пропиткой водным раствором его нитрата, а количество раствора рассчитывали по влагоемкости. Состав катализаторов по приготовлению приведен в табл. 30.
Таблица 30. Состав катализаторов по приготовлению

	Компоненты (мас. %)				
Название	Со	Бемит	HBeta	Терморасширенный графит	
ИНФРА S2 (далее S2)	20	40	24	16	
ИНФРА D1 (далее D1)	20	64		16	

Пористая система катализаторов была охарактеризована по сорбции азота и влагоемкости (табл. 31). Из приведенных данных видно, что отличия в характеристиках пористой системы в целом незначительны, кроме удельной поверхности, которая выше у цеолит-содержащего катализатора, что объясняется высокой удельной поверхностью цеолита HBeta.

Таблица 31. Характеристики пористой системы катализаторов

Название	Влагоемкость,	Удельная	Объем пор по	Средний диаметр
	см ³ /г	поверхность	сорбции азота	пор, Å
		(БЭТ), м ² /г	(БЭТ), см ³ /г	
S2	0,35	252	0,22	48
D1	0,32	197	0,22	45

4.12.1 Влияние состава катализатора на превращение синтетических жидких углеводородов

Оба катализатора были активированы в токе водорода при 400 °C в течение 1 часа при скорости подачи водорода 3000 ч⁻¹. Синтез проводили, повышая температуру со 170 до 260°C с шагом 10–20°C, выдерживая при каждой температуре 1 ч. Синтетические жидкие углеводороды (СЖУ) и дистиллированную воду подавали одновременно со скоростью 1 мл/ч каждого.

Из данных, представленных на рис. 207а, видно, что конверсия СЖУ в газообразные продукты в присутствии бесцеолитного катализатора увеличивалась с 1,7 до 9,5% при повышении температуры со 170 до 260°С, а цеолитсодержащего — с 1% при 170°С до 11% при 210°С, причем дальнейшее повышение температуры оказало не такое значительное влияние на газообразование, которое увеличилось с 14% при 220°С до 17,3% при 260°С.

Интересно отметить, что доля метана в отходящем газе в присутствии D1 возрастала при повышении температуры довольно равномерно, составляя 3 мол.% при 170°С и 44,5 мол.% при 260°С, а в присутствии S2 — с 9,4 мол.% при 170°С до ~20 мол.% при 190–210°С, снижаясь до 10,5 мол.% при 220°С и до минимальных 8,3% при 240°С и составляя 10,6 мол.% при 260°С (рис. 207а). При этом в точке перегиба при 220°С этот показатель мало

зависел от состава катализатора и составлял 10,5 и 12 мол.% в присутствии S2 и D1 соответственно. Таким образом, можно предположить, что Co, содержащийся на цеолите, более активен в образовании метана, чем Co на Al₂O₃, при температурах 170–210°C. Однако выше 210°C увеличивается активность кислотных центров цеолита, катализируя образование более тяжелых газообразных углеводородов, способствуя снижению концентрации метана. В отсутствие цеолита в составе катализатора содержание метана в образовавшемся газе продолжает возрастать при повышении температуры.



Рис. 207. Зависимость конверсии СЖУ в газообразные продукты и доли метана (а) и доли этана и этилена (б) в образовавшемся газе от температуры реакции

Доля этана в газе, образовавшемся в присутствии бесцеолитного катализатора, увеличивалась при повышении температуры, причем на зависимости можно выделить 3 области температур: 170–210°С, в которой концентрация этана увеличилась с 0,3 до 1 мол.%, 210–220°С, в которой она была одинаковой, и 220–260°С, в которой она возрастала с 1,1 до 3,4 мол.% (рис. 2076). В присутствии цеолит-содержащего катализатора доля этана в газообразных продуктах резко возрастала с 1,1 мол.% при 170°С до 4,2 мол.% при 210°С, почти также резко снижалась до 2,4 мол.% при 220°С, составляя 1,9–2,1 мол.% при 230–260°С. Доля этилена в образовавшемся газе была незначительной, однако в присутствии D1 достигала 0,1 мол.% при 220–260°С. Известно, что при превращении углеводородов по карбкатионному механизму образование катионов, содержащих 1 или 2 атома углерода, термодинамически не выгодно, поэтому можно предположить, что в образовании этана активны центры Со, нанесенного на цеолит, на которых может протекать гидрогенолиз СЖУ с образованием как этана, так и метана. При температурах выше 210°С, доля к снижению содержания этана.

Наибольшее количество пропана образовывалось в присутствии цеолитсодержащего катализатора выше 190°С и достигало наибольших 12–12,5 мол.% при 230– 260°С (рис. 208а). При 170°С доля этого продукта в газе, образовавшемся в присутствии D1, была такой же, как и S2 — ~2 мол.%, однако повышение температуры реакции приводило к менее значительному ее повышению: с ~2 мол.% при 170–220°С до ~3 мол.% при 230–260°С. Пропилен образовывался в заметно меньшем количестве, которое увеличивалось при повышении температуры и составляло 0,2–0,5 и 0,3–1,4 мол.% соответственно в присутствии D1 и S2.



Рис. 208. Зависимость доли углеводородов C_3 (а) и C_4 (б) в образовавшемся газе от температуры реакции

Основным газообразным продуктом независимо от состава катализатора были бутаны (рис. 2086). Интересно отметить, что доля этих продуктов, образовавшихся при 170–220°С, была близка и составляла 56–68 и 58–68 мол.% в присутствии соответственно S2 и D1, тогда как при повышении температуры в присутствии S2 изменялась мало — 67–71 мол.%, а D1 — снижалась с 68 мол.% при 220°С до 39 мол.% при 260°С. Интересно отметить, что доля бутиленов, которая снижалась с повышением температуры в присутствии обоих катализаторов, была выше в присутствии бесцеолитного композита — 9,5–35 мол.%, чем цеолит-содержащего — 5,5–21 мол.%.

В образовавшемся в присутствии обоих катализаторов газе содержалось небольшое количество оксидов углерода (рис. 209), которые могут быть продуктами как паровой конверсии углеводородов, так и восстановления оксидов Со присутствующим в избытке водородом. В наибольшем количестве был представлен CO₂, доля которого в газообразных продуктах, полученных в присутствии D1, достигала 0,6 мол.% при 240–250°C, тогда как при 170–210°C не превышала 0,2 мол.%. Доля СО в этом случае не превышала 0,1 мол.%. В присутствии S2 наибольшее количество CO₂ обнаруживалось в газе, полученном при



Рис. 209. Зависимость доли СО и СО₂ в образовавшемся газе от температуры реакции

170–190°С — 0,4 мол.%, составляя 0,1 мол.% при 220–240°С и 0,2 мол.% при 250–260°С. СО в этом случае детектировался только в газе, полученном при 170–190°С, что может объясняться низкой конверсией СЖУ в газообразные углеводороды в этом диапазоне температур.

Групповой состав исходной смеси при контакте с бесцеолитным катализатором изменялся в небольшой степени (рис. 210а), при этом расходовались в

каких-либо реакциях только олефины, концентрация которых снижалась на 2-3,5 мас.% во всем интервале температур, причем максимум соответствовал 190–210°C, а минимум — 260°C. При этом в смеси жидких углеводородов увеличивалась доля н-парафинов на 1-2,8 мас.%, причем наибольший прирост был получен при 170°C, который, вероятно, обеспечивался гидрированием олефинов на Со центрах, и доля изопарафинов, прирост которых наблюдался начиная со 190°C и мало зависел от температуры в остальном интервале, составляя 0,6–0,8 мас.%.

В присутствии цеолит-содержащего катализатора изменения в групповом составе СЖУ были более значительными и в большей степени зависели от температуры реакции (рис. 210а). Так, при 170–190°С эти изменения были близки, к полученным в присутствии D1: доля олефинов снижалась на 3,5–4 мас.%, доля н-парафинов увеличивалась на 3–3,4 мас.%, а доля изопарафинов не превышала 1 мас.% — и, вероятно, объясняются превращениями преимущественно на Со центрах. При 210°С расход олефинов снижался до 2,1 мас.%, а основными участниками превращений становились н-парафины — их расход составил 5,3 мас.%. Из олефинов и парафинов С₅₊ образовывались изопарафины, содержание которых увеличилось на 7,4 мас.%. Повышение температуры реакции до 230°С привело к увеличению расхода н-парафинов до 9,5 мас.% и снижению расхода олефинов до 1,3 мас.%, а доля изопарафинов продолжала увеличиваться, достигая прироста в 10,8 мас.%. При дальнейшем повышении температуры до 260°С количество н-парафинов, участвующих в реакциях, снижалось до 7,8 мас.%, а образующихся изопарафинов — до 7,2 мас.%. При этом олефины оставались участниками превращений при увеличении температуры до 250°С, однако их расход снизился до 0,2 мас.%, тогда как при 260°С эти

компоненты становились продуктами реакций, хотя увеличение их концентрации в СЖУ было незначительным — 0,6 мас.%.



Рис. 210. Зависимость изменений в групповом(а) и фракционном (б) составе СЖУ от температуры реакции

Фракционный состав исходной смеси при контакте с бесцеолитным катализатором изменялся в зависимости от температуры реакции (рис. 210б). Так, при 170°С расходовались в каких-либо реакциях только высокомолекулярные углеводороды, концентрация которых снижалась на 9,8 мас.%. При этом в смеси жидких углеводородов увеличивалась доля углеводородов С5-С10 на 8,3 мас.% и С11-С18 на 1,5 мас.%. Интересно отметить, что изменения во фракционном составе, полученные при 170°С в присутствии цеолит-содержащего катализатора, были аналогичными: доля углеводородов С19+ снижалась на 10,5 мас.%, С5-С10 и С11-С18 — увеличивалась соответственно на 7,5 и 3 мас.%. Такие большие изменения не могли объясняться химическими процессами из-за низкой активности как Со, так и цеолита и Al₂O₃ при 170°C, поэтому были проведены дополнительные эксперименты с инертными материалами, такими как стеклянные шарики, частицы кварца и активированный уголь, которые показали, что подобные эффекты наблюдаются и при контакте СЖУ с этими материалами, причем снижение доли высокомолекулярных углеводородов при 170°С было тем больше, чем выше удельная поверхность материала. Это позволило предположить, что изменения во фракционном составе при 170°С связаны не с химическими, а с физическими процессами, например, адсорбцией и конденсацией.

Действительно, увеличение температуры контакта привело к снижению расхода высокомолекулярных компонентов СЖУ (рис. 210б), причем в присутствии D1

наблюдалось увеличение их доли на ~2,5 мас.% при 210–230°С, а дальнейшее повышение температуры привело к снижению прироста, который при 260°С сменился незначительным расходом (1,5 мас.%). Наибольший прирост доли углеводородов C_{11} – C_{18} — 7,8 мас.% — был получен при 190°С, который снизился до 3 мас.% при 220°С и составил ~4,2 мас.% в остальном диапазоне температур. При этом основными участниками превращений выше 170°С были углеводороды C_5 – C_{10} , наибольший расход (6–7 мас.%) которых наблюдался при 210–230°С и совпадал с наибольшим приростом компонентов C_{19+} .

В присутствии цеолит-содержащего катализатора изменения во фракционном составе СЖУ выше 170°С были более значительными, чем в присутствии D1, и в большей степени зависели от температуры реакции (рис. 2106). Так, углеводороды C_{19+} оставались участниками превращений во всем диапазоне температур, причем их расход был минимальным (~5,5 мас.%) при 190–210°С, а максимальным (~11 мас.%) — при 230–260°С. Углеводороды C_{11} – C_{18} также были участниками превращений начиная с 220°С, причем наибольший расход (~9 мас.%) был получен при 240–260°С. Единственными продуктами превращений выше 210°С были углеводороды C_5 – C_{10} , наибольший прирост доли которых наблюдался при 240–260°С и составлял 20–21 мас.%.

Таким образом, введение цеолита в состав катализатора оказало значительное влияние на состав как газообразных, так и жидких углеводородов. В первую очередь в газообразных продуктах реакций в 4 раза увеличилась доля пропана во всем диапазоне температур и в 1,5 раза — бутанов, но только выше 220°С. При этом доля метана и этана в газе, образовавшемся в присутствии S2, была выше, чем в полученном в присутствии D1, но только при температурах ниже 220°C, а при 230–260°C в присутствии бесцеолитного катализатора образовывалось в 1,5 раза больше этана и в 3–4,5 — метана. При введении в состав катализатора цеолита увеличилась степень изменений в составе СЖУ, причем расходовались в реакциях в основном н-парафины и углеводороды С₁₁₊, а продуктами реакций были изопарафины и углеводороды С5-С10. Стоит отметить, что количество расходующихся и образующихся компонентов исходных СЖУ увеличивалось при повышении температуры, причем характер превращений ниже и выше 210°C существенно отличался. В присутствии бесцеолитного катализатора изменения в составе СЖУ были связаны с расходом олефинов в реакциях гидрирования и углеводородов С5-С10 в реакциях, приводящих к увеличению средней молекулярной массы, однако эти изменения практически не превышали ±5 мас.% (абсолютных). Интересно отметить, что хорошо выраженные диапазоны температур 170-210 и 220-260°С, отличающиеся продуктами реакций, присутствуют в основном на зависимостях, полученных в присутствии цеолитсодержащего катализатора, причем изменения в составе жидких углеводородов, полученные в первом диапазоне в значительно меньшей степени зависят от состава катализатора, чем во втором. Это позволяет предположить, что в при 170–210°С основные превращения СЖУ протекают на активных центрах, содержащих Со, причем имеет значение состав подложки, на которую он нанесен, поскольку зависимости конверсии в газообразные продукты и их состав в этом интервале температур для бесцеолитного и цеолит-содержащего катализатора отличаются, а во втором — на кислотных центрах цеолита. При этом могут отличаться механизмы реакций, а, следовательно, и состав промежуточных поверхностных соединений.

Для подтверждения сделанного предположения были проведены дополнительные эксперименты, в которых превращения смеси СЖУ и воды при контакте с катализаторами S2 и D1 в потоке водорода проводили в укороченном интервале температур — 170–210°C. Катализаторы после контакта со смесью СЖУ и воды в интервалах 170–260 и 170–210°C были исследованы методами ТГ и ИК спектроскопии.

4.12.2 Термогравиметрические и FTIR исследования

Термогравиметрический анализ показал, что состав поверхностных соединений, полученных при проведении синтеза в диапазоне 170-260 и 170-210°C в присутствии катализаторов S2 и D1, заметно отличается (табл. 32, рис. 211). Так, в укороченном эксперименте соединения, содержащиеся на поверхности цеолитсодержащего катализатора, окислялись при 280°C, а бесцеолитного — при 320°C, причем потери массы в последнем случае были в 2,6 раза выше. Это свидетельствует о том, что кобальтовые центры проявляют активность уже в начальном диапазоне температур, однако природа поверхностных соединений зависит от состава катализатора: на поверхности бесцеолитного катализатора образуются более тяжелые соединения, количество которых почти в 3 раза превышает полученное в присутствии цеолит-содержащего катализатора. При повышении диапазона температур реакции на поверхности цеолит-содержащего катализатора снижается доля соединений, окисляющихся при 280°C, с 5,83 до 0,92 мас.% и появляются более тяжелые, окисляющиеся при 400°С, в количестве 2,61 мас.% — вероятно, продуктов олигомеризации и конденсации, причем увеличивается доля и углеродистых отложений, однако менее значительно — с 2,18 до 2,87 мас.%. Пик при 400°С может также объясняться «застреванием» углеводородов и полупродуктов в микропорах цеолита, которые менее доступны для кислорода, потому требуют более высокой температуры окисления. На поверхности бесцеолитного катализатора при удлинении эксперимента за счет температур 220–260°С исчезает пик при 320°С, характеризующийся потерями 15,4 мас.%, и появляется пик при 280°C с потерями 5,08 мас.%, причем заметно (в 1,5 раза) увеличиваются потери массы при 700°C.

Интервал, °С	170–210		170–260	
Данные ТГА	Эффект, °С	Потери, мас.%	Эффект, °С	Потери, мас.%
S2	100	1,98	100	1,77
	280	5,83	280	0,92
			400	2,61
	700	2,18	700	2,87
D1	100	1,37	100	1,15
			280	5,08
	320	15,4		
	700	2,34	700	3,74

Таблица 32. Данные ТГА

Потери массы при ~700°С складываются из потерь при окислении ТРГ, содержание которого в катализаторе по приготовлению ~16 мас.%, и углеродистых отложений, поэтому для упрощения подачи результатов в табл. 32 в строке, соответствующей 700°С, приведена разница между суммарными потерями при 700°С и содержанием ТРГ (рис. 211, табл. 32). Естественно, что на поверхности бесцеолитного катализатора доля углеродистых отложений была выше в 1,3 раза, чем цеолит-содержащего, и увеличивались при удлинении эксперимента в большей степени. Интересно отметить, что суммарное количество углеродсодержащих соединений на поверхности катализаторов после короткого эксперимента в диапазоне 170–210°С было выше, чем после длинного (170–260°С). Кроме того, для бесцеолитного катализатора снижение было более значительным — с 19,11 до 8,82 мас.%, чем для цеолит-содержащего — с 8,01 до 6,4 мас.%.

Таким образом, можно предположить, что в диапазоне 170–210°С образуются соединения, окисляющиеся при температурах 280°С для цеолит-содержащего катализатора и 320°С для бесцеолитного, которые в диапазоне 210–260°С служат источником активного углеродсодержащего слоя на поверхности катализаторов, участвующего в реакциях, и могут быть причиной как изменения характера температурной зависимости каталитических показателей при переходе через 210–220°С, так и отличий в составе продуктов, полученных в присутствии цеолит-содержащего и бесцеолитного катализаторов.



Рис. 211. Данные ТГА: S2д — катализатор S2 после синтеза при 170–260°С; S2к — катализатор S2 после синтеза при 170–210°С; D1д — катализатор D1 после синтеза при 170–260°С; D1к — катализатор D1 после синтеза при 170–210°С

Сделанные предположения подтверждаются данными ИК спектроскопии, которые были получены с помощью Фурье-ИК (FTIR) спектрометра (NEXUS, Thermo electron corporation (США)) в приставке нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО (ATR)). В спектрах ИК поглощения всех образцов присутствует широкая полоса в области 650–1000 см⁻¹, которая связана с валентными колебаниями связи Al-O тетраэдрически координированных атомов алюминия в промежуточных модификациях Al_2O_3 [398] (рис. 212). Наличие цеолита в образцах S2, S2д и S2к приводит к появлению полос в области 700–1300 см⁻¹, связанных с валентными колебаниями связи T-O (T=Si, Al): полоса с максимумом в области 1220 см⁻¹ связана с антисимметричными валентными колебаниями в тетраэдрах AlO₄ и SiO₄, а полоса с максимумом в области 1080–1100 см⁻¹ характерна для слоистых силикатов и относится к антисимметричным валентным колебаниям группы Si-O-Al [399].

В образце D1к после укороченного синтеза (170–210°С) наблюдается появление новых полос поглощения с максимумами в области 1245 см⁻¹, 1182 см⁻¹, 1110 см⁻¹, 1086 см⁻¹, 1039 см⁻¹ и 1010 см⁻¹ (рис. 212б), типичных для колебаний связей С–С и С–О–С в разветвленных углеводородах и оксигенатах [400], а также 831 см⁻¹, типичной для ненасыщенных структур и/или гидроксидов кобальта и связанных с ними центров

Бренстеда [400–401]. В образце D1д после синтеза в диапазоне 170–260°С эти полосы отсутствуют. В спектрах ИК поглощения образцов цеолит-содержащего катализатора после синтеза наблюдается появление полос с максимумом в области 1180 см⁻¹ и 831 см⁻¹ для образца S2д после эксперимента в диапазоне 170–260°С и полоса 831 см⁻¹ для образца S2к после укороченного эксперимента.



Рис. 212. Данные ИК спектроскопии: a) S2д — катализатор S2 после синтеза при 170–260°С; S2к — катализатор S2 после синтеза при 170–210°С; б) D1д — катализатор D1 после синтеза при 170–260°С; D1к — катализатор D1 после синтеза при 170–210°С

Таким образом, по данным FTIR состав активного углеродсодержащего слоя на поверхности катализаторов S2 и D1 отличается, причем на него влияет не только наличие цеолита в катализаторе, но и температурно-временной интервал эксперимента.

На основании сравнительного анализа результатов экспериментов по превращению смеси жидких углеводородов в присутствии катализаторов, в составе одного из которых присутствует цеолит HBeta, можно сделать некоторые предположения о механизме синтеза Фишера–Тропша, совмещенного с превращениями его продуктов на активных центрах цеолита.

4.12.3 Механизм СФТ в присутствии Со-цеолитных катализаторов

Из вышеизложенного очевидно, что Со-цеолитные катализаторы синтеза Фишера– Тропша являются бифункциональными: активные центры кобальта катализируют синтез углеводородов из СО и H₂, которые затем претерпевают превращения на кислотных центрах цеолитов. То есть вклад кислотно-катализируемых реакций в состав продуктов синтеза Фишера–Тропша достаточно велик. Наиболее часто предлагаемые механизмы превращений углеводородов на кислотных центрах цеолита [310–331] — это бимолекулярный, протекающий с образованием карбениевых и карбониевых ионов, и мономолекулярный, или протолитический.

Карбкатионный механизм обычно описывают как цепной, состоящий из 3 стадий: инициирования, роста и обрыва. Инициирование включает в себя атаку исходной молекулы олефина на бренстедовский кислотный центр с образованием активных комплексов карбкатионов. Рост цепи представляет собой перенос гидрид-иона от молекулы реагента к адсорбированному карбениевому иону. Обрыв — десорбцию карбениевого иона в виде олефина и восстановление первоначального активного центра. Для превращений парафинов на кислотных центрах цеолита по такому механизму необходимо присутствие хотя бы следов олефинов, чтобы образовать первый карбкатион. Однако инициирование может происходить при атаке протона бренстедовского центра связи С-С парафина с образованием поверхностного активного комплекса, т.е. по протолитическому или мономолекулярному механизму. Также в присутствии кислотных центров Льюиса акцепторов электронов — может усиливаться дегидрирование парафинов с образованием олефинов, кроме того, возможно образование радикал-катиона на электронно-акцепторных центрах цеолита. Теоретически карбениевые и карбониевые ионы могут быть интермедиатами в реакциях переноса водорода, скелетной изомеризации, крекинга, в том числе, мономолекулярного крекинге парафинов, алкилировании, дегидрировании. Кроме того, возможно протекание крекинга парафинов по совмещенному бимолекулярному и олигомеризационному механизмам. Основное отличие олигомеризационного механизма протекание реакций алкилирования олефинов друг другом, в результате чего образуются продукты с большим молекулярным весом, чем исходные. Основные продукты мономолекулярного крекинга — парафины, в том числе метан и этан, бимолекулярного низкомолекулярные с преобладанием олефинов (метан, этан и этилен не образуются).

Таким образом, наиболее вероятным механизмом превращения углеводородов в присутствии Со-цеолитных катализаторов является механизм, в котором промежуточным, очень активным продуктом является карбониевый ион, образующийся на бренстедовских центрах цеолита. В синтезе Фишера–Тропша олефин, способный инициировать бимолекулярные превращения на кислотном центре цеолита, может образоваться из СО и H₂ на Со-содержащем центре. Присоединив протон на сильном бренстедовском центре цеолита, олефин может образовать ион карбения, активный в реакциях скелетной изомеризации, миграции двойной связи, перераспределения водорода, алкилирования олефинов или других карбкатионов, олигомеризации. В результате этих реакций в составе продуктов синтеза увеличивается доля олефинов, изоолефинов, изопарафинов, а молекулярный вес продуктов снижается. Кроме того, нельзя не учитывать возможную реадсорбцию продуктов превращений на кислотных центрах цеолита на металлическом

кобальте, где они могут подвергнуться гидрированию и гидрогенолизу или инициировать рост углеводородной цепи [44, 78, 79]. При этом цепь последовательных превращений на Со и цеолитных центрах может содержать бесконечное количество звеньев, причем могут протекать реакции, приводящие как снижению числа атомов углерода в длинноцепочечных углеводородах, так и к их увеличению в коротких молекулах. В результате образуется смесь олефиновых, насыщенных и разветвленных углеводородов, практически не содержащая высокомолекулярных продуктов, и часто называемая синтетической нефтью. Предложенный механизм можно описать следующей схемой:



Таким образом, основная роль цеолита в синтезе Фишера–Тропша на кобальтовых катализаторах заключается в снижении среднего молекулярного веса углеводородов, образующихся из СО и H₂, на кислотных центрах. При этом на цеолитах в H-форме в составе продуктов реакции увеличивается доля изопарафинов, изоолефинов и н-олефинов. Суммарный состав продуктов зависит от условий синтеза и свойств цеолита, в частности, от его кислотности, причем доступность кислотных центров для углеводородов-продуктов синтеза Фишера–Тропша важнее их силы.

5 Заключение

Проведенное в данной работе исследование посвящено созданию гранулированных многофункциональных кобальтовых катализаторов для получения смеси жидких углеводородов низкотемпературным синтезом Фишера-Тропша, который остается одним из основных альтернативных источников сырья для производства высококачественных моторных топлив. Такие многофункциональные катализаторы должны содержать компоненты, позволяющие интенсифицировать одновременно тепло- и массоперенос в гранулах. Одним из способов, обеспечивающих отвод тепла интенсифицированного синтеза Фишера-Тропша, является использование в качестве компонента катализатора теплопроводящих добавок, таких как металлический алюминий ИЛИ графит. Интенсификация массообмена *in situ* благодаря крекирующей способности цеолитов является технологичным приемом, поскольку позволяет снизить средний молекулярный вес образующихся углеводородов и их вязкость, и получать уже на выходе из реактора синтеза Фишера–Тропша смесь жидких углеводородов, не требующих больших количеств водорода, а также жестких условий и благородных металлов для облагораживания.

Низкотемпературный синтез Фишера–Тропша является примером сложной многофазной системы, которая очень чувствительна к температуре реакции, и поэтому может стабильно работать только в узком диапазоне технологических параметров. Для достижения стабильной работы в таком режиме необходимо как можно более глубокое понимание взаимосвязей структура-производительность, которое является важным вкладом в развитие катализа как науки. Для такого понимания необходимо проведение систематических исследований, устанавливающих влияние способа приготовления катализатора, его состава, свойств дополнительных компонентов — цеолита и теплопроводящей добавки — на поведение гранулированного катализатора в синтезе, его устойчивость к высоким нагрузкам по сырью и на состав продуктов синтеза.

В данной работе кобальтовые катализаторы были приготовлены двумя методами: смешения, в котором кобальт использовали в виде массивных частиц скелетного металла, и пропиточным, в котором кобальт наносили пропиткой из водного раствора его нитрата. В первом случае порошок скелетного кобальта смешивали с порошкообразными компонентами носителя в жидкой фазе, содержащей воду, пептизатор и пластификатор, а полученную пасту подвергали экструзии с последующей температурной обработкой. Во втором — экструдировали пасту, содержащую компоненты носителя и жидкую фазу, экструдат подвергали термообработке и наносили кобальт. Несмотря на то, что катализаторы смешения на основе скелетного кобальта обладают такими преимуществами, как устойчивость массивного кобальта к гидротермальным условиям синтеза (кристаллиты его не укрупняются и не взаимодействуют с подложкой как в пропиточных катализаторах) и возможность повысить удельную активность металла, однако для промышленного производства они имеют ряд недостатков, которые связаны со стоимостью скелетного кобальта и его пирофорностью.

Кроме того, поскольку коэффициент теплопроводности каталитических гранул является одним из наиболее важных параметров для получения высокопроизводительного катализатора синтеза Фишера–Тропша, нанесение кобальта пропиткой сочтено в данной работе предпочтительным, поскольку такой катализатор отличается более плотной и упорядоченной текстурой, позволяющей повысить теплопроводность гранул катализатора до 10 Вт/(м·К) и уменьшить расстояние между Со и цеолитными активными центрами, что имеет большое значение для обеспечения эффективного теплоотвода с жидкими продуктами синтеза, особенно в условиях малых времен контакта. Таким образом, поропиточный катализатор является перспективными для создания промышленной формулы.

Независимо от способа получения катализатора введение теплопроводящей добавки приводит к повышению коэффициента теплопроводности, а цеолита — к снижению вязкости образующихся жидких углеводородов и интенсификации массообмена, что делает такой катализатор высокопроизводительным благодаря возможности повысить нагрузку по синтез-газу. Таким образом, для создания высокопроизводительного в получении жидких углеводородов катализатора недостаточно обеспечить высокую теплопроводность гранул, необходим также достаточно большой объем пористой системы, поскольку в передаче тепла по грануле жидкие углеводороды принимают активное участие.

Состав получаемых углеводородов C_{5+} определяется наличием в составе катализатора цеолита в H-форме, который катализирует реакции крекинга и изомеризации, и условиями синтеза. Основным свойством цеолита, влияющим на состав продуктов синтеза, является количество бренстедовских центров и их доступность, обеспечиваемая как диаметром входных окон цеолита, так и объемом макропор катализатора на его основе. Наиболее перспективным цеолитом из исследованных в работе для разработки промышленной формулы катализатора является HBeta, преимущества которого определяются бренстедовской кислотностью, оцененной по количеству аммиака, десорбировавшегося в интервале 300–550°C, не менее 390 мкмоль_{NH3}/г. Кроме того, диаметр окон решетки цеолита должен быть не менее 6,5 Å, размер кристаллитов — не более 25 нм, а поликристаллических частиц — 0,1–1 мкм.

Благодаря широкому применению цеолитов в качестве катализаторов промышленных процессов переработки углеводородов их активность при температурах, значительно превышающих характерные для СФТ в присутствии Со катализаторов, хорошо изучена. Однако невозможно оценить вклад активных центров цеолита в состав продуктов, образующихся из СО и H₂ в присутствии Со катализаторов, без исследования превращений жидких углеводородов на поверхности Со-цеолитных катализаторов при 170-260°С и в присутствии воды — одного из основных побочных продуктов синтеза. Кроме того, одной из часто обсуждаемых проблем, которые могут возникнуть при проведении СФТ в присутствии Со-цеолитных катализаторов, может стать образование дополнительных количеств метана как продукта гидрокрекинга, однако влияние цеолита на количество метана как продукта вторичных превращений углеводородов в условиях СФТ исследовано нелостаточно.

Показано, что при введении в катализатор цеолита HBeta изменяется состав как газообразных, так и жидких углеводородов, образующихся при превращении углеводородов C_{5+} . Характер температурных зависимостей, полученных в присутствии цеолит-содержащего катализатора, различается в диапазонах 170–210 и 220–260°С: в первом интервале он близок к полученному в присутствии бесцеолитного катализатора, а во втором — заметно иной. Это позволяет предположить, что в при 170–210°С основные превращения СЖУ протекают на активных центрах, содержащих Со, а во втором — на кислотных центрах цеолита. При этом могут отличаться механизмы реакций, а, следовательно, и состав промежуточных поверхностных соединений. Сделанные предположения подтверждены термогравиметрическим анализом и ИК-спектроскопией.

На основании сравнительного анализа результатов экспериментов по превращению смеси жидких углеводородов в присутствии катализаторов, в составе одного из которых присутствует цеолит HBeta, сделаны некоторые предположения о механизме синтеза Фишера–Тропша, совмещенного с превращениями его продуктов на активных центрах цеолита и подтверждена основная роль цеолита, которая заключается в снижении среднего молекулярного веса углеводородов, образующихся из СО и H₂, на кислотных центрах. При этом в интервале 220–260°C метанообразование в присутствии цеолит-содержащего катализатора было ниже, чем бесцеолитного.

В работе также показано, что количество контактов частиц теплопроводящей добавки между собой и активными центрами, является важным параметром, обеспечивающим оптимальное соотношение тепло- и массообмена в грануле катализатора: оно не должно быть ни слишком большим, чтобы не снизить массообмен, ни слишком

маленьким, чтобы снизить теплообмен. Для характеристики теплопроводящей сети, образованной контактами между частицами теплопроводящей добавки так, чтобы обеспечить объем пор, достаточный для интенсивного массообмена, предложено использовать коэффициент связности, который обратно пропорционален термическому сопротивлению единицы поверхности гранулы. Для получения селективного, производительного и стабильного катализатора этот коэффициент не должен быть ниже 2,50 Вт·мм²/(г·K).

Таким образом, оптимизация состава катализатора с точки зрения коэффициента связности была проведена в нескольких направлениях: во-первых, изучено влияние формы и размера частиц металлического алюминия на свойства катализатора, во-вторых, установлена оптимальная концентрация цеолита HBeta, в-третьих, показана зависимость коэффициента связности от скорости экструзии.

В соответствии с разработанной формулой катализатор представляет собой сложную систему, содержащую помимо активных компонентов — кобальта и цеолита — теплопроводящую добавку и связующее. Кроме того, важную роль при формировании пористой системы и активной поверхности катализатора играет состав жидкой фазы, используемой при приготовлении пасты для формования носителя. Показано, что наиболее перспективно использование в качестве пептизатора азотной и лимонной кислот. В промышленном масштабе производства катализатора низкомолекулярные органические кислоты могут быть предпочтительны с точки зрения экологии и безопасности производства.

Показано, что в качестве теплопроводящей добавки можно использовать порошок металлического алюминия или терморасширенный графит — наноструктурированный углеродный материал. В первом случае олеофильный цеолит в Н-форме выполняет дополнительную функцию — предотвращает окисление металлического за счет образования на поверхности гранул сплошной пленки углеводородов, ограничивающей доступ воды к его поверхности.

Терморасширенный графит является конкурентоспособной альтернативой металлическому алюминию в качестве теплопроводящей добавки к кобальтовому цеолитсодержащему катализатору СФТ: катализатор на его основе характеризуется высокой теплопроводностью и системой открытых транспортных пор, что благоприятно для интенсивного массо- и теплообмена в гранулах. Кроме того, катализатор на основе ТРГ выдерживает перегревы до 600°С, а аналог на основе металлического алюминия — только до 450°С. При этом катализатор на основе ТРГ не уступает своему алюминий-содержащему прототипу по основным показателям СФТ, особенно в условиях малых времен контакта. Для катализатора на основе терморасширенного графита потребовалось увеличить плотность гранул катализатора, для чего были использованы следующие возможности: 1) уменьшение массовой доли ТРГ; 2) снижение объемной доли ТРГ; 3) замена экструзии на таблетирование. Кроме того, увеличить производительность единицы объема реактора можно, уменьшив размер гранул или повысив содержание активного металла. Из всех перечисленных решений положительный эффект оказало только уменьшение размера гранул.

Способы получения обоих катализаторов, получивших промышленные наименования ИНФРА S1 и ИНФРА S2 соответственно на основе металлического алюминия и терморасширенного графита, были успешно перенесены на катализаторную фабрику, где было произведено по 3 тонны каждого.

Образцы промышленных катализаторов ИНФРА S1 и ИНФРА S2 протестированы в реакторной трубе с внутренним диаметром 12 мм и длиной 6 м на демонстрационном стенде непрерывного действия в течение не менее 3000 ч⁻¹ каждый. Оба катализатора производят жидкие углеводороды с высокой производительностью в условиях высоких нагрузок по синтез-газу: 320-500 г с 1 кг катализатора и 240-320 г с 1 л катализатора. При этом катализатор на основе терморасширенного графита является более производительным и селективным в образовании углеводородов С₅₊, чем катализатор на основе металлического алюминия, что объясняется более высокими коэффициентами теплопроводности и связности. Благодаря этому для обеспечения показателей, лучших, чем в присутствии ИНФРА S1, требуется меньшая плотность гранул, а, следовательно, и меньшее на единицу реакторного пространства количество Со, вклад которого в себестоимость катализатора значителен (биржевая стоимость — 30000 \$/тонна). Кроме того, катализатор ИНФРА S2 безопасней в изготовлении и эксплуатации, чем ИНФРА S1 на основе металлического алюминия, который чувствителен к окислительной среде, особенно при повышенных температурах. Жидкие углеводороды, образующиеся в присутствии катализатора ИНФРА S2, содержат меньше олефинов и фракции C₅-C₁₀ и характеризуются большей вероятностью роста цепи с образованием углеводородов C₈-C₁₆, что также объясняется более высокими коэффициентами теплопроводности и связности, обеспечивающими тепломассообмен, снижающий глубину крекинга без увеличения доли высокомолекулярных компонентов.

6 Выводы

1. Установлено, что для создания катализатора, обладающего высокой производительностью в получении жидких углеводородов из СО и H₂ в одну стадию, необходимо обеспечить отвод тепла реакции от активных центров синтеза Фишера–Тропша за счет увеличения теплопроводности гранул на порядок выше по сравнению с катализаторами на основе классических оксидных носителей.

2. Показано, что теплопроводность гранул не является единственным параметром, определяющим способность катализатора быть высокопроизводительным в получении жидких углеводородов — необходимо также обеспечить интенсивный массообмен за счет как достаточно большого объема пористой системы, обеспечивающего передачу тепла по грануле с жидкими углеводородами, так и снижения среднего молекулярного веса и вязкости образующихся жидких углеводородов, которое обеспечивается присутствием в составе катализатора цеолита в H-форме.

3. Впервые предложено в качестве количественной оценки совместного вклада тепло- и массопереноса в грануле использовать коэффициент связности, расчет которого основан на температуропроводности гранулы и объеме ее транспортных пор.

4. Показано, что введение в кобальтовый катализатор цеолита в Н-форме приводит к изменениям в составе углеводородов C₅₊, что обусловлено наличием бренстедовских центров и их доступностью, обеспечиваемой как диаметром входных окон цеолита, так и объемом макропор катализатора.

5. Впервые установлено, что механизм превращений жидких углеводородов на Соцеолитных катализаторах в условиях синтеза Фишера–Тропша зависит от диапазона температур — ниже 220°С основной вклад в состав продуктов реакции принадлежит Сосодержащим центрам, а выше — кислотным центрам цеолита.

6. Предложен механизм синтеза Фишера–Тропша, совмещенного с превращениями его продуктов на активных центрах цеолита, и подтверждена основная роль цеолита, которая заключается в снижении среднего молекулярного веса углеводородов, образующихся из СО и H₂, на кислотных центрах.

7. Показано, что увеличение теплопроводности гранул катализатора более, чем на порядок возможно обеспечить путем введения в состав теплопроводящего компонента, способного создать пространственный скелет внутри гранулы. В качестве эффективных теплопроводящих компонентов предложены порошок металлического алюминия и терморасширенный графит. В первом случае олеофильный цеолит в Н-форме выполняет дополнительную функцию — предотвращает окисление металлического алюминия за счет

образования на поверхности гранул сплошной пленки углеводородов, ограничивающей доступ воды к его поверхности.

8. Впервые проведено систематическое сравнительное исследование катализаторов синтеза Фишера–Тропша с двумя видами активного кобальта: скелетного и нанесенного пропиткой.

9. Проведены систематические исследования, позволившие оптимизировать способ приготовления катализатора и его состав, установить влияние свойств отдельных компонентов: кобальта, цеолита и теплопроводящей добавки — на поведение гранулированного катализатора в синтезе Фишера–Тропша, его устойчивость к высоким нагрузкам по сырью и на состав продуктов синтеза.

10. Разработаны и масштабированы в условия катализаторной фабрики способы получения многофункциональных катализаторов с двумя типами активных центров — кобальтовых и цеолитных — и содержащих теплопроводящую добавку, эти способы защищены 4 патентами РФ, с использованием этих способов произведено в общей сложности 6 тонн катализаторов.

11. Разработанные составы катализаторов обеспечивают получение смесей жидких углеводородов, характеризуемых температурой конца кипения не выше 360°С.

12. Установлено, что катализаторы ИНФРА S1 и ИНФРА S2 в реакторной трубе промышленного масштаба производят жидкие углеводороды с высокой производительностью в условиях высоких нагрузок по синтез-газу: 320–500 г с 1 кг катализатора или 240–320 г с 1 л катализатора.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научным консультантам чл.-корр. РАН Лапидусу Альберту Львовичу и д.х.н. Мордковичу Владимиру Зальмановичу. Особую признательность автор выражает Президенту ООО ИНФРА Баликоеву Валерию Урузбиевичу, главному технологу Синичкиной Светлане Геннадьевне и начальнику установки Панферову Алексею Владимировичу за поддержку и помощь в постановке производства катализаторов на катализаторной фабрике.

Автор выражает благодарность сотрудникам своей группы Грязнову Кириллу Олеговичу, Кульчаковской Екатерине Владимировне и Асалиевой Екатерине Юрьевне и всем сотрудникам отдела Новых химических технологий и наноматериалов за постоянный интерес к работе и помощь в получении и обсуждении результатов, а также сотрудникам Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов за помощь в проведении ряда измерений.

7 Список литературы

- Ronald F., Probstein R., Edwin H. (Eds.) Synthetic Fuels. New York: Courier Corporation, 2006. 490 pp.
- Maitlis P.M., Klerk A. (Eds.) Greener Fischer–Tropsch Processes. Weinheim: Wiley–VCH, 2013. 372 pp.
- Dry M., Steynberg A. (Eds.) Fischer–Tropsch Tech. Stud. / Sur. Sci. and Cat. Amst.: Elsevier B.V., 2004. 700 pp.
- Лапидус А.Л., Крылова А.Ю. Каталитический синтез изоалканов и ароматических углеводородов из СО и H₂. // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 1032–1043 (Lapidus A.L., Krylova A.Yu. Catalytic synthesis of isoalkanes and aromatic hydrocarbons from CO and H₂ // Russian Chem. Reviews. 1998. V. 67. No 11. P. 941–950).
- Wang Y., Wu H., Zhang Q., Tang Q. Cobalt nanoparticles prepared in faujasite zeolites by borohydride reduction. // Mic. Mes. Mater. 2005. V. 86. P. 38–49.
- Sartipi S., Parashar K., Valero-Romero M.J., Santos V.P., Linden B., Makkee M., Kapteijn F., Gascon J. Hierarchical H-ZSM-5-supported cobalt for the direct synthesis of gasoline-range hydrocarbons from syngas: Advantages, limitations, and mechanistic insight. // J. Catal. 2013. V. 305. P. 179–190.
- Derevich I.V., Ermolaev V.S., Mordkovich V.Z. Unstable Thermal Modes in Fischer–Tropsch Reactors With Fixed Pelletized Catalytic Bed / Proceedings of the 14th International Heat Transfer Conference (IHTC14). Washington, DC, USA. 2010. P. 1–10.
- Ermolaev V., Gryaznov K., Mitberg E., Mordkovich V., Tretyakov V. Laboratory and pilot plant fixed-bed reactors for Fischer–Tropsch synthesis: Mathematical modeling and experimental investigation // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 138. P. 1–8.
- Zhu J., Yang J., Lillebø A.H., Zhu Y., Yu Y., Holmen A., Chen D. Compact reactor for Fischer–Tropsch synthesis based on hierarchically structured Co catalysts: Towards better stability // Catal. Today. 2013. V. 215. P. 121–130.
- Merino D., Sanz O., Montes M. Effect of catalyst layer macroporosity in high-thermalconductivity monolithic Fischer–Tropsch catalysts // Fuel, 2017, 210, 49–57.
- Fratalocchi L., Visconti C.G., Groppi G., Lietti L., Tronconi E. Intensifying heat transfer in Fischer–Tropsch tubular reactors through the adoption of conductive packed foams // Chem. Eng. J. 2018. V. 349. P. 829–837.
- Wang D., Chen C., Wang J., Jia L., Hou B., Li D. High thermal conductive core-shell structured Al₂O₃@Al composite supported cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis // Appl. Catal. A: Gen. 2016. V. 527. P. 60–71.

- Kim J., Nese V., Joos J., Jeske K., Duyckaerts N., Pfänder N., Prieto G. Directional freeze-cast hybrid-backbone meso-macroporous bodies as micromonolith catalysts for gas-to-liquid processes // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. No 44. P. 21978–21989.
- 14. Фальбе Ю.М. Химические вещества из угля. Пер. с нем. под ред. И.В. Калечица. М.: Химия. 1980. 616 с. (Falbe J. Chemical Feedstocks from Coal. Georg Thieme Verlag, 1977.)
- 15. Shi B., Keogh R. A., Davis B. H. Fischer–Tropsch synthesis: The formation of branched hydrocarbons in the Fe and Co catalyzed reaction. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 234. P. 85–97.
- Хенрици–Оливэ Г., Оливэ С. Химия каталитического гидрирования СО. М.: Мир. 1987.
 248 с. (Henrici–Olivé G., Olivé S. The Chemistry of the Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide. Springer-Verlag, 1984. 241 pp.)
- 17. Dry M.E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. // Catal. Today. 2002. V. 71. P. 227 241.
- Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: current mechanism and futuristic needs. // Fuel Proc. Tech. 2001. V. 71. P. 157–166.
- 19. Hilmen A.M., Schanke D., Hanssen K.F., Holmen A. Study of the effect of water on alumina supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 1999. V. 186. P. 169–188.
- 20. Tavasoli A., Irani M., Malek Abbaslou R.M., Tr´epanier M., Dalai A. Morphology and Deactivation Behavior of Co-Ru/ Al₂O₃ Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst // Can. J. Chem. Eng. 2008. V. 86. No 6. P. 1070–1080.
- Rane S., Borg. Ø, Rytter E., Holmen A. Relation between hydrocarbon selectivity and cobalt particle size for alumina supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 437–438. P. 10–17.
- 22. Wang Z., Skiles S., Yang F., Yan Z., Goodman D. W. Particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis by cobalt // Catal. Today. 2012. V. 181. No 1. P. 75–81.
- Li Y., Wang T., Wu C., Li H., Qin X., Tsubaki N. Gasoline-range hydrocarbon synthesis over Co/SiO₂/HZSM-5 catalyst with CO₂-containing syngas // Fuel Proc. Tech. 2010. V. 91. No 4. P. 388–393.
- 24. Sage V., Burke N. Use of probe molecules for Fischer–Tropsch mechanistic investigations: A short review // Catal. Today. 2011. V. 178. No 1. P. 137–141.
- Ermolaev I.S., Ermolaev V.S., Modkovich V.Z. Efficiency of Gas-to-Liquids Technology with Different Synthesis Gas Production Methods // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 2758– 2763.

- 26. Javed M., Zhang G., Gao W., Cao Y., Dai P., Ji X., Lu C., Yang R., Xing C., Sun J. From hydrophilic to hydrophobic: A promising approach to tackle high CO₂ selectivity of Fe-based Fischer–Tropsch microcapsule catalysts, Catal. Today. 2019. V. 330. P. 39–45.
- 27. Sousa-Aguiar E.F., Noronha F.B., Faro A., Jr. The main catalytic challenges in GTL (gas-toliquids) processes // Catal. Sci. Technol. 2011. V. 1. P. 698–713.
- 28. Busca G. Heterogeneous Catalytic Materials. Elsevier, 2014. 478 pp.
- 29. Vermeiren W. Gilson J.-P. Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry // Top. Catal. 2009. V. 52. P. 1131–1161.
- 30. Sartipi S., Parashar K., Valero-Romero M.J., Santos V.P., der Linden B., Makkee M., Kapteijn F., Gascon J. Hierarchical H-ZSM-5-supported cobalt for the direct synthesis of gasoline-range hydrocarbons from syngas: Advantages, limitations, and mechanistic insight // J. Catal. 2013. V. 305. P. 179–190.
- Zhu C., Bollas G.M. Gasoline Selective Fischer–Tropsch Synthesis in Structured Bifunctional Catalysts // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 235. P. 92–102.
- 32. Xing C., Yang G., Lu P., Shen W., Gai X., Tan L., Mao J., Wang T., Yang R., Tsubaki N. A hierarchically spherical Co-based zeolite catalyst with aggregated nanorods structure for improved Fischer–Tropsch synthesis reaction activity and isoparaffin selectivity // Mic. Mes. Matls. 2016. V. 233. P. 62–69.
- 33. Li W., He Y., Li H., Shen D., Xing C., Yang R. Spatial confinement effects of zeolite-based micro-capsule catalyst on tuned Fischer–Tropsch synthesis product distribution // Cat. Comm. 2017. V. 98. P. 98–101.
- 34. Yang G., Xing C., Hirohama W., Jin Y., Zeng C., Suehiro Y., Wang T., Yoneyama Y., Tsubaki N. Tandem catalytic synthesis of light isoparaffin from syngas via Fischer–Tropsch synthesis by newly developed core–shell-like zeolite capsule catalysts // Cat. Today, 2013. V. 215. P. 29–35.
- 35. Kibby C., Jothimurugesan K., Das T., Lacheen H. S., Rea T., Saxton R. J. Chevron's gas conversion catalysis-hybrid catalysts for wax-free Fischer–Tropsch synthesis // Cat. Today. 2013. V. 215. P. 131–141.
- Cheng K., Kang J., King D.L., Subramanian V., Zhou C., Zhang Q., Wang Y. Advances in catalysis for syngas conversion to hydrocarbons // Adv. Catal. 2017. V. 60. P. 125–208.
- 37. Zhang Q., Cheng K., Kang J., Deng W., Wang Y. Fischer–Tropsch catalysts for the production of hydrocarbon fuels with high selectivity // ChemSusChem. 2014. V. 7. No 5. P. 1251–1264.

- 38. Gholami Z., Zabidi N.A.M., Gholami F., Ayodele O.B., Vakili M. The influence of catalyst factors for sustainable production of hydrocarbons via Fischer–Tropsch synthesis // Revs. Chem. Eng. 2019. V. 33. No 4. P. 337–358.
- Van Santen R.A., Ciobîcă I.M., Van Steen E., Ghouri M.M. Mechanistic Issues in Fischer— Tropsch Catalysis // Advances in Catalysis. 2011. V. 54. P. 127–187.
- 40. Kuipers E.W., Vinkenburg I.H., Oosterbeek H. Chain Length Dependence of α-Olefin Readsorption in Fischer–Tropsch Synthesis // J. Catal. 1995. V. 152. P. 137–146.
- Masuku, C.M., Hildebrandt, D., Glasser, D. B.H. Davis. Steady-State Attainment Period for Fischer–Tropsch Products // Top. Catal. 2014. V. 57. No 6–9. P. 582–587.
- Bhatelia T., Li C.E., Sun Y., Hazewinkel P., Burke N., Sage V. Chain length dependent olefin re-adsorption model for Fischer–Tropsch synthesis over Co-Al₂O₃ catalyst // Fuel Proc. Tech. 2014. V. 125. P. 277–289.
- 43. Muleja A.A., Yao Y., Glasser D., Hildebrandt D. A study of Fischer–Tropsch synthesis: Product distribution of the light hydrocarbons // Appl. Catal. A: Gen. 2016. V. 517. P. 217– 226.
- 44. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Синева Л.В., Дурандина Я.В. Влияние добавок этилена к синтез-газу на процесс получения углеводородов в присутствии кобальтовых катализаторов // Химия твердого топлива. 1996. Т. 1. С. 67–73. (Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Sineva L.V., Durandina Ya.B. Influence of additions of ethylene to synthesis gas on the production of hydrocarbons in the presence of cobalt catalysts // Solid Fuel Chemistry. 1996. V. 30. No 1. P. 60–65.)
- 45. Sage V., Sun Y., Hazewinkel P., Bhatelia T., Braconnier L., Tang L., Chiang K., Batten M, Burke N. Modified product selectivity in Fischer–Tropsch synthesis by catalyst pre-treatment // Fuel Proc. Tech. 2017. V. 167. P. 183–192.
- 46. Madon R.J., Iglesia E. The importance of olefin readsorption and H₂/CO reactant ratio for hydrocarbon chain growth on ruthenium catalysts // J. Catal. 1993. V. 139. P. 576–590.
- 47. Tau L.M., Dabbagh H.A., Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: carbon-14 tracer study of alkene incorporation // Energy Fuels. 1990. V. 4. P. 94–99.
- 48. Sun B., Qiao M., Fan K., Ulrich J., Tao F. Fischer–Tropsch Synthesis over Molecular Sieve Supported Catalysts // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 542–550.
- 49. Oukaci R., Wu J.C.S., Goodwin J.R.Jr. Effect of Si/Al ratio on secondary reactions during CO hydrogenation on zeolite supported metal catalysts // J. Catal. 1988. V. 110. No 1. P. 47–57.
- 50. Güttel R., Turek T. Improvement of Fischer–Tropsch Synthesis through Structuring on Different Scales // Energy Tech. 2016. V. 4. No 1. 44–54.

- Mandić M., Dikić V., Petkovska M., Todić B., Bukur D.B., Nikačević N.M. Dynamic analysis of millimetre-scale fixed bed reactors for Fischer–Tropsch synthesis // Chem. Eng. Sci. 2018.
 V. 192. P. 434–447.
- Merino D., Sanz O., Montes M. Effect of the thermal conductivity and catalyst layer thickness on the Fischer–Tropsch synthesis selectivity using structured catalysts // Chem. Eng. J. 2017. V. 327. P. 1033–1042.
- 53. Chabot G., Guilet R., Cognet P., Gourdon C. A mathematical modeling of catalytic milli-fixed bed reactor for Fischer–Tropsch synthesis: influence of tube diameter on Fischer Tropsch selectivity and thermal behavior // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 127. P. 72–83.
- Visconti C.G., Tronconi E., Lietti L., Groppi G., Forzatti P., Cristiani C., Zennaro R., Rossini S. An experimental investigation of Fischer–Tropsch synthesis over washcoated metallic structured supports // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 370. No 1–2. P. 93–101.
- 55. Visconti C.G., Tronconi E., Groppi G., Lietti L., Iovane M., Rossini S., Zennaro R. Monolithic catalysts with high thermal conductivity for the Fischer–Tropsch synthesis in tubular reactors // Chem. Eng. J. 2011. V. 171. No 3. P. 1294–1307.
- 56. Kim H.-J., Ryu J.-H., Joo H., Yoon J., Jung H., Yang J.-I. Mass- and heat-transfer-enhanced catalyst system for Fischer–Tropsch synthesis in fixed-bed reactors // Res. Chem. Intermed. 2008. V. 34. No 8–9. P. 811–816.
- 57. Sheng M., Yang H., Cahela D.R., Yantz Jr W.R., Gonzalez C.F., Tatarchuk B.J. High conductivity catalyst structures for applications in exothermic reactions // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 445–446. P. 143–152.
- Park J. C., Roh N. S., Chun D. H., Jung H., Yang J.-I. Cobalt catalyst coated metallic foam and heat-exchanger type reactor for Fischer–Tropsch synthesis // Fuel Proc. Tech. 2014. V. 119. P. 60–66.
- 59. Philippe R., Lacroix M., Dreibine L., Pham-Huu C., Edouard D., Savin S., Luck F., Schweich D. Effect of structure and thermal properties of a Fischer–Tropsch catalyst in a fixed bed // Cat. Today.2009. V. 147. P. S305–S312. Corrigendum to "Effect of structure and thermal properties of a Fischer–Tropsch catalyst in a fixed bed" Catal. Today. 2011. V. 160. No 1. P. 255–256.
- 60. Sheng M., Yang H., Cahela D.R., Tatarchuk B.J. Novel catalyst structures with enhanced heat transfer characteristics // J. Catal. 2011. V. 281. No 2. P. 254–262.
- 61. Zhu J., Yang J., Lillebø A. H., Zhu Y., Yu Y., Holmen A., Chen D. Compact reactor for Fischer–Tropsch synthesis based on hierarchically structured Co catalysts: Towards better stability // Cat. Today. 2013. V. 215. P. 121–130.

- 62. Wang D., Wang Z., Li G., Li X., Hou B. SiO₂-Modified Al₂O₃@Al-Supported Cobalt for Fischer–Tropsch Synthesis: Improved Catalytic Performance and Intensified Heat Transfer // Ind. Eng. Chem. Res. 2018, 57, 38, 12756–12765.
- 63. Zhu X., Lu X., Liu X., Hildebrandt D., Glasser D. Heat transfer study with and without Fischer–Tropsch reaction in a fixed bed reactor with TiO₂, SiO₂, and SiC supported cobalt catalysts // Chem. Eng. J. 2014. V. 247. P. 75–84.
- 64. Sun C., Luo Z., Choudhary A., Pfeifer P., Dittmeyer R. Influence of the Condensable Hydrocarbons on an Integrated Fischer–Tropsch Synthesis and Hydrocracking Process: Simulation and Experimental Validation // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. No 45, P. 13075– 13085.
- 65. Fratalocchi L., Visconti C. G., Lietti L., Tronconi E., Rossini S. Exploiting the effects of mass transfer to boost the performances of Co/gamma-Al₂O₃ eggshell catalysts for the Fischer– Tropsch synthesis // Appl. Catal. A: Gen. 2016. V. 512. P. 36–42.
- Bukur D.B., Mandić M., Todić B., Nikačević N. Pore diffusion effects on catalyst effectiveness and selectivity of cobalt based Fischer–Tropsch catalyst // Cat. Today. 2020. V. 343. P. 146– 155.
- 67. Fratalocchi L., Visconti C.G., Lietti L., Tronconi E., Cornaro U., Rossini S. A novel preparation method for "small" eggshell Co/ Al₂O3 catalysts: A promising catalytic system for compact Fischer–Tropsch reactors // Cat. Today. 2015. V. 246. P. 125–132.
- Nabaho D., Niemantsverdriet J.W. (Hans), Claeys M., van Steen E. Hydrogen spillover in the Fischer–Tropsch synthesis: An analysis of platinum as a promoter for cobalt–alumina catalysts // Cat. Today. 2016. V. 261. P. 17–27.
- 69. Lu P., Sun J., Shen D., Yang R., Xing C., Lu C., Tsubaki N., Shan S. Direct syngas conversion to liquefied petroleum gas: Importance of a multifunctional metal-zeolite interface // Appl. Energy. 2018. V. 209. P. 1–7.
- Sun B., Qiao M., Fan K., Ulrich J., Tao F. F. Fischer–Tropsch Synthesis over Molecular Sieve Supported Catalysts // ChemCatChem. 2011. V. 3. No 3. P. 542–550.
- 71. Duyckaerts N., Trotuş I.-T., Swertz A.-C., Schüth F., Prieto G. *In Situ* Hydrocracking of Fischer–Tropsch Hydrocarbons: CO-Prompted Diverging Reaction Pathways for Paraffin and α-Olefin Primary Products // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 4229–4238.
- 72. Adeleke A. A., Liu X., Lu X., Moyo M., Hildebrandt D. Cobalt hybrid catalysts in Fischer– Tropsch synthesis. // Revs. Chem. Eng. 2018, in Press, DOI: 10.1515/revce-2018-0012
- 73. Zhang Q., Cheng K., Kang J., Deng W., Wang Y. Fischer–Tropsch catalysts for the production of hydrocarbon fuels with high selectivity // ChemSusChem. 2014. V. 7. No 5. P. 1251–1264.

- 74. Brosius R., Kooyman P.J., Fletcher J.C.Q. New Catalytic Initiatives and Challenges in Syngas Conversion: Applications in the Chemical Industry, Energy Development, and Environment Protection / Nanotechnology in Catalysis. Eds. Sels B., Van de Voorde M. Wiley-VCH, 2017. P. 449–468.
- 75. Wang H., Pei Y., Qiao M., Zong B. Design of Bifunctional Solid Catalysts for Conversion of Biomass-Derived Syngas into Biofuels. / Production of Biofuels and Chemicals with Bifunctional Catalysts. Eds. Fang Z., Smith Jr. R., Li H. Springer: Singapore, 2017. V. 8. P. 137–158.
- 76. Sartipi S., Makkee M., Kapteijn F., Gascon J. Catalysis engineering of bifunctional solids for the one-step synthesis of liquid fuels from syngas: a review // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. No 4. P. 893–907.
- 77. Van Steen E., Claeys M. Fischer–Tropsch catalysts for the biomass-to-liquid process // Chem. Eng. Technol. 2008. V. 31. P. 655–666.
- 78. Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Mikhailova Ya.V., Sineva L.V., Erofeev A.B.. Effect of the nature of the support of a cobalt catalyst on the synthesis of hydrocarbons from CO, H₂, and C₂H₄ // Solid Fuel Chem. 2011. V. 45. P. 71–80. (Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Михайлова Я.В., Синева Л.В., Ерофеев А.Б. Влияние природы носителя Со-катализатора на синтез углеводородов из CO, H₂ и C₂H₄ // Химия Твердого Топлива. 2011. №. 2, С. 3–13).
- 79. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Синева Л.В., Дурандина Я.В. Синтезы углеводородов на основе этиленсодержащих газов // Химия твердого топлива. 1998. № 3. С. 39–52 (Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Sineva L.V., Durandina Ya.V. Syntheses of hydrocarbons based on ethylene-containing gases // Solid Fuel Chem. 1998. V. 32. No 3. P. 39–55.)
- 80. Colley S., Copperthwaite R. G., Hutchings G. J., van der Riet M. Carbon monoxide hydrogenation using cobalt manganese oxide catalysts: initial catalyst optimization studies // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. V. 27. P. 1339–1344.
- 81. Adachi M., Yoshii K., Han Y. Z., Fujimoto K. Fischer–Tropsch Synthesis with Supported Cobalt Catalyst. Promoting Effects of Lanthanum Oxide for Cobalt/Silica Catalyst // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1996. V. 69. P. 1509–1516.
- 82. Morales F., de Groot F. M. F., Gijzeman O. L. J., Mens A., Stephan O., Weckhuysen B.M. Mn promotion effects in Co/TiO₂ Fischer–Tropsch catalysts as investigated by XPS and STEM-EELS // J. Catal. 2005. V. 230. P. 301–308.
- Madikizela N.N., Coville N.J. A study of Co/Zn/TiO₂ catalysts in the Fischer–Tropsch reaction // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 181. P. 129–136.

- 84. Coville N.J., Li J. Effect of boron source on the catalyst reducibility and Fischer–Tropsch synthesis activity of Co/TiO₂ catalysts // Catal. Today. 2002. V. 71. P. 403–410.
- 85. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692–1744.
- Ngantsoue-Hoc W., Zhang Y., O'Brien R.J., Luo M., Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: activity and selectivity for Group I alkali promoted iron-based catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 236. P. 77–89.
- Borkó L. CO Hydrogenation over Re-Co Bimetallic Catalysts Supported over SiO₂, Al₂O₃ and NaY Zeolite // React. Kinet. Catal. Lett. 2001. V. 74, No 2, P. 259–269.
- Suczi L., Schay Z., Stefler G., Mizukami F. Bimetallic catalysis: CO hydrogenation over palladium–cobalt catalysts prepared by sol/gel method // J. Mol. Catal. A: Chem. 1999. V. 141 P. 177–185.
- 89. Modified catalyst and use of this catalyst for the conversion of synthesis gas to hydrocarbons: pat. 2006087522 WO. Appl. WO2006GB00453; Prior. 17.02.2005; Publ. 24.08.2006.
- 90. Wei D., Goodwin Jr. J.G., Oukaci R., Singleton A.H. Attrition resistance of cobalt F–T catalysts for slurry bubble column reactor use. // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 210. P. 137–150.
- 91. Attrition resistant supports for Fischer–Tropsch catalyst and process for making the same: pat.
 2603314 EP. Appl. EP11816766A; Prior. 19.07.2011; Publ. 19.06.2013.
- 92. Reducing Fischer–Tropsch catalyst attrition losses in high agitation reaction systems: pat. 0071253 WO. Appl. PCT/US00/13282; Prior. 21.05.1999; Publ. 15.05.2000.
- 93. Titania catalysts, their preparation and use in Fischer–Tropsch synthesis: pat. 6124367 US. Appl. 09/432,743; Prior. 2.11.1999; Publ. 26.09.2000.
- 94. Method of formulating a molecular sieve catalyst composition by controlling component addition: pat. 2098287 EP. 08003917.5; Prior. 3.03.2008; Publ. 9.09.2009.
- 95. A method for forming a Fisher–Tropsch catalyst using a boehmite support material: pat. 1673420 EP. Appl. EP20040794811; Prior. 12.02.2004; Publ. 28.06.2006.
- 96. Bechara R., Balloy D., Vanhove D. Catalytic properties of Co/Al₂O₃ system for hydrocarbon synthesis // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 207. P. 343–353.
- 97. Khodakov A.Y., Bechara R., Griboval-Constant A. Fischer–Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts: mesoporous structure versus cobalt surface density // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 254. P. 273–288.

- 98. Fischer–Tropsch catalyst production: pat. 1620201 EP. Appl. EP20040750016; Prior. 09.04.2004; Publ. 01.02.2006.
- 99. Chemical process and catalyst: pat. 0351067 EP, Appl. EP19890306106; Prior. 15.06.1989; Publ. 17.01.1990.
- 100. Khassin A.A., Yurieva T.M., Kustova G.N., ShItenberg I., Demeshkina M.P., Krieger T.A., Plyasova L.M., Chermashentseva G.K., Parmon V.N. Cobalt-Aluminum Co-Precipitated Catalysts and Their Performance in the Fischer–Tropsch Synthesis // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 168. P. 209–224.
- Sharma B.K., Sharma M.P., Roy S.K., Kumar S., Tendulkar S.B., Tambe S.S., Kulkarni B.D. Fischer–Tropsch Synthesis with Co/SiO₂ catalyst and steady-state modeling using artificial neural networks // Fuel. 1998. V. 77. No. 15. P. 1763–1768.
- 102. Preparation of a Raney catalyst surface: pat. 2583619 US. Appl. US19440526661; Prior. 15.03.1944; Publ. 29.01.1952.
- 103. Fischer–Tropsch process: pat. 6642281 US. Appl. US20000653720; Prior. 01.09.2000;
 Publ. 4.11.2003.
- 104. 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: pat. 5536694 US. Appl. US19940322290; Prior. 13.10.1994; Publ. 7.16.1996.
- 105. Shaped catalyst and process for making it: pat. 4826799 US. Appl. US19880181357; Prior. 14.04.1988; Publ. 2.05.1989.
- 106. Fischer–Tropsch catalyst production: pat. 1648606 EP, Appl. US20030462016P; Prior. 11.04.2003; Publ. 26.04.2006.
- 107. Slurry-phase skeletal iron catalyst process for synthesis gas conversion to hydrocarbons:20030109591 US, Appl. US20020267236; Prior. 08.10.2002; Publ. 12.06.2003.
- 108. Fischer–Tropsch catalyst enhancement: Pat. 6706661 US, Appl. US20000653719; Prior.
 1.09.2000; Publ. 16.03.2004.
- 109. Fischer–Tropsch catalyst enhancement: Pat. 6531518 US, Appl. US20000653915; Prior.1.09.2000; Publ. 11.03.2003.
- 110. Van de Loosdrecht J., van der Haar M., van der Kraan A.M., van Dillen A.J., Geus J.W. Preparation and properties of supported cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // App. Catal. A: Gen. 1997. V. 150. P. 365–376.
- 111. Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts// Appl. Catal. A: Gen. 1997. V. 161, P. 59–78.

- 112. Protected reduced metal catalyst: pat. 2790830 EP. Appl. EP20120818626; Prior. 14.12.2012; Publ. 22.10.2014.
- 113. Process for the preparation of a cobalt-zinc oxide Fischer–Tropsch catalyst: pat. 2008714EP. Appl. EP20070110555; Prior. 19.06.2007; Publ. 31.12.2008.
- 114. Fischer–Tropsch catalyst containing cobalt on Zinc oxide support doped with either Alumina or Zirconia: 2090363 EP. Appl. EP20080151077; Prior. 5.02.2008; Publ. 19.08.2009.
- 115. Catalyst precursor, method of preparation and use thereof: pat. 2018119021 US. Appl. US201615561809; Prior. 15.03.2015; Publ. 3.05.2018.
- 116. Fischer–Tropsch catalyst comprising cobalt, magnesium and precious metal: 2509258 GB.Appl. GB20140003527; Prior. 3.10.2012; Publ. 25.06.2014.
- Process for producing a supported reductively activated Fischer–Tropsch synthesis catalyst, and process for producing hydrocarbons using the same: pat. 2016091692 WO. Appl. WO2015EP78416; Prior. 12.12.2014; Publ. 16.06.2016.
- 118. A Fischer–Tropsch catalyst body: pat. 2018078069 WO. Appl. WO2017EP77550; Prior. 27.10.2016; Publ. 3.05.2018.
- 119. Catalyst: pat. 2017106354 US. Appl. US201515127068; Prior. 21.03.2014; Publ. 20.04.2017.
- Catalyst, catalyst precursor, catalyst carrier, preparation and use thereof in Fischer– Tropsch synthesis: pat. 2106293 EP. Appl. EP20080707914; Prior. 18.01.2007; Publ. 7.10.2009.
- Process for preparing a Fischer–Tropsch catalyst: pat. 2911785 EP. Appl. EP20130808225;
 Prior. 24.10.2012; Publ. 2.09.2015.
- Process for preparing a cobalt-containing Fischer–Tropsch catalyst: pat. 2758170 EP.
 Appl. EP20120772489; Prior. 21.09.2011; Publ. 30.07.2014.
- Fischer–Tropsch synthesis for producing hydrocarbons using a catalyst with specific dopant levels: pat. 2011045692 WO. Appl. WO2010IB54290; Prior. 13.10.2009; Publ. 21.04.2011.
- 124. Process for producing a Fischer–Tropsch synthesis catalyst: pat. WO2018146277. Appl. WO2018EP53350; Prior. 10.02.2017; Publ. 16.08.2018.
- 125. Process for preparation of a supported cobalt-containing Fischer–Tropsch synthesis catalyst: pat. 2016097402 WO. Appl. WO2015EP80745; Prior. 19.12.2014; Publ. 23.06.2016.
- 126. Process for producing a partially reductively activated Fischer–Tropsch synthesis catalyst, and process for producing hydrocarbons using the same: pat. 2016091696 WO. Appl. WO2015EP78420; Prior. 12.12.2014; Publ. 16.06.2016.

- 127. Mandal S., Maity S., Gupta P.K., Mahato A., Bhanja P., Sahu G. Synthesis of middle distillate through low temperature Fischer–Tropsch (LTFT) reaction over mesoporous SDA supported cobalt catalysts using syngas equivalent to coal gasification // Appl. Cat. A: Gen., 2018, 557, 55–63.
- 128. Wang J., Huang X., Chen C., Ma Z., Jia L., Hou B., Li D. CoAl spinel oxide modified ordered mesoporous alumina supported cobalt-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // Intern. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. No 29. P. 13122–13132.
- Liu Y., Jia L., Hou B., Sun D., Li D. Cobalt aluminate-modified alumina as a carrier for cobalt in Fischer–Tropsch synthesis // Appl. Cat. A: Gen. 2017. V. 530. P. 30–36.
- Song H., Zhao Q., Zhou X., Cao Z., Luo M. Selection of highly active and stable Co supported SiC catalyst for Fischer–Tropsch synthesis: Effect of the preparation method // Fuel. 2018. V. 229. P. 144–150.
- 131. Martinelli M., Mehrbod M., Dawson C., Davis B.H., Lietti L., Cronauer D.C., Kropf A.J., Marshall C.L., Jacobs G. Fischer–Tropsch synthesis: Foregoing calcination and utilizing reduction promoters leads to improved conversion and selectivity with Co/silica // Appl. Cat. A: Gen. 2018. V. 559. P. 153–166.
- 132. Ribeiro A.T.S., Bezerra V.V.L., Bartolomeu R.A.C., Abreu C.A.M., Filho N.M.L., Silva A.O.S., Maranhão L.C.A., Merino D., Sanz O., Montes M., Machado G., Almeida L.C. Influence of sucrose addition and acid treatment of silica-supported Co-Ru catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // Fuel. 2018. V. 231. P. 157–164.
- 133. Rahmati M., Huang B., Schofield L. M., Fletcher T. H., Woodfield B. F., Hecker W. C., Bartholomew C.H., Argyle M. D. Effects of Ag promotion and preparation method on cobalt Fischer–Tropsch catalysts supported on silica-modified alumina // J. Cat. 2018. V. 362. P. 118– 128.
- 134. Rahmati M., Huang B., Mortensen M.K. Jr., Keyvanloo K., Fletcher T.H., Woodfield B.F., Hecker W.C., Argyle M.D. Effect of different alumina supports on performance of cobalt Fischer–Tropsch catalysts // J. Cat. 2018. V. 359. P. 92–100.
- 135. Vosoughi V., Dalai A. K., Abatzoglou N., Hu Y. Performances of promoted cobalt catalysts supported on mesoporous alumina for Fischer–Tropsch synthesis // Appl. Cat. A: Gen. 2017. V. 547. P. 155–163.
- 136. Gnanamani M.K., Jacobs G., Graham Us.M., Pendyala V. R. R., Martinelli M., MacLennan A., Hu Y., Davis B. H. Effect of sequence of P and Co addition over silica for Fischer–Tropsch synthesis. // Appl. Cat. A: Gen. 2017. V. 538. P. 190–198.

- 137. Kungurova O.A., Khassin A.A., Cherepanova S.V., Saraev A.A., Kaichev V.V., Shtertser N.V., Chermashentseva G.K., Gerasimov E.Yu., Paukshtis E.A., Vodyankina O.V., Minyukova T.P., Abou-Jaoudé G. δ-Alumina supported cobalt catalysts promoted by ruthenium for Fischer–Tropsch synthesis // Appl. Cat. A: Gen. 2017. V. 539. P. 48–58.
- Sage V., Sun Y., Hazewinkel P., Bhatelia T., Braconnier L., Tang L., Chiang K., Batten M., Burke N. Modified product selectivity in Fischer–Tropsch synthesis by catalyst pretreatment // Fuel Proc. Tech. 2017. V. 167. P. 183–192.
- 139. Jung J.-S., Kim S. W., Moon D. J. Fischer–Tropsch Synthesis over cobalt based catalyst supported on different mesoporous silica // Cat. Today. 2012. V. 185. No 1. P. 168–174.
- 140. Кунгурова О.А., Штерцер Н.В., Чермашенцева Г.К., Сименцова И.И., Хасин А.А., Кобальт-алюминиевые катализаторы, промотированные рутением, для синтеза высокомолекулярных твердых углеводородов из СО и водорода // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. № 4. С. 57–66. (Kungurova O.A., Shtertser N.V., Chermashentseva G.K., Simentsova I.I., Khassin A.A. Ruthenium Promoted Cobalt-Aluminium Catalysts for Synthesis of Solid High-Molecular Hydrocarbons from CO and Hydrogen. // Kataliz v promyshlennosti. 2016. V. 16. No 4 P. 57–66. (In Russ.))
- 141. Eliseev O. L., Savost'yanov A. P., Sulima S. I., Lapidus A. L. Recent development in heavy paraffin synthesis from CO and H₂ // Mend. Comm. 2018. V. 28. No 4. P. 345–351.
- 142. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Синева Л.В., Котелович О.Ф., Мишин И.В. Синтез углеводородов из СО и H₂ в присутствии кобальтовых катализаторов на основе металлосиликатов // Химия твердого топлива. 2005. № 3. С. 52–59. (Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Sineva L.V., Kotelovich O.F., Mishin I.V. Synthesis of hydrocarbons from CO and H₂ in the presence of cobalt catalysts based on metallosilicates // Solid Fuel Chemistry. 2005. V. 39. No 3. P. 45–52.)
- 143. Лапидус А.Л., Будцов В.С., Кули Т.Е., Елисеев О.Л., Тишкова Л.А. Промотирование благородными металлами Co-Al₂O₃ катализаторов синтеза углеводородов из CO и H₂ // Химия твердого топлива. 2007. № 1. С. 32–34. (Lapidus A.L., Budtsov V.S., Cooley T.E., Eliseev O.L., Tishkova L.A. Hydrocarbon synthesis from CO and H₂: Promotion of Co/Al₂O₃ catalysts with noble metals // Solid Fuel Chemistry. 2007. V. 41. No 1. P. 28–30.)
- 144. Лапидус А.Л., Павлова В.А., Чинь Н.К., Елисеев О.Л., Гущин В.В., Давыдов П.Е. Кобальтовые катализаторы на основе алюмосиликатных носителей в синтезе Фишера– Тропша // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 4. С. 319–323. (Lapidus A. L., Pavlova V. A., Chin N. K., Eliseyev O. L., Gushchin V. V., Davydov P. E. Aluminosilicate-Supported Cobalt

Catalysts in the Fischer–Tropsch Synthesis // Petroleum Chemistry. Vol. 2009. V. 49. No. 4. P. 301–304.)

- 145. Derevich I.V., Ermolaev V.S., Mordkovich V.Z. Unstable thermal modes in Fischer– Tropsch reactors with fixed pelletized catalytic bed / Proceedings of the 14th International Heat Transfer Conference (IHTC14): August 8–13, 2010, Washington, DC, USA. P.1–10.
- 146. Derevich, I.V. The thermal stability of Fischer–Tropsch reactor with a stationary layer of catalyst particles // High Temperature. 2007. V. 45. P. 531–541. (Деревич И.В. Термическая стабильность реактора Фишера–Тропша с неподвижным слоем частиц катализатора // Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45. № 4. С. 588–598.)
- 147. Lacroix M., Dreibine L., Tymowski B., Vigneron F., Edouard D., Bégin D., Nguyen P., Pham C., Savin-Poncet S., Luck F., Ledoux M.-J., Pham-Huu C. Silicon carbide foam composite containing cobalt as a highly selective and re-usable Fischer–Tropsch synthesis catalyst // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 397. No 1–2. P. 62–72.
- 148. Almeida L.C., Echave F.J., Sanz O., Centeno M.A., Arzamendi G., Gandía L.M., Sousa-Aguiar E.F., Odriozola J.A., Montes M. Fischer–Tropsch synthesis in microchannels // Chem. Eng. J. 2011. V. 167. No 2–3. P. 536–544.
- 149. Fu T., Li Z. Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer–Tropsch synthesis // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 135. P. 3–20.
- Porous carbon supported Fischer–Tropsch synthesis catalyst as well as preparation method and application thereof: pat. 107754793 CN. Appl. CN201711182229; Prior. 23.11.2017; Publ. 06.03.2018.
- 151. Catalyst supports, supported catalysts methods of making the same and methods of using the same: pat. 0641254 EP. Appl. EP19930913831; Prior. 22.05.1992; Publ. 8.03.1995.
- 152. Катализатор для синтеза Фишера–Тропша и способ его получения: пат. 2325226 RU.
 Заявл. RU20060146573; Приор. 27.12.2006; Опубл. 27.05.2008. (Catalyst for Fischer– Tropsch synthesis and method of its preparation: pat. 2325226 RU. Appl. RU20060146573; Prior. 27.12.2006; Publ. 27.05.2008.)
- 153. A high-thermal-conductivity cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalyst, a preparing method thereof and applications thereof: pat. 103977801 CN. Appl. CN201410199499; Prior. 13.05.2014; Publ. 13.08.2014.
- 154. Катализатор для синтеза углеводородов из СО и H₂: пат. RU 2256501 РФ. Заявл. RU20040106071; Приор. 1.03.2004; Опубл. 20.07.2005. (Catalyst for synthesis of hydrocarbons from CO and H₂: pat. 2256501 RU. Appl. RU20040106071; Prior. 1.03.2004; Publ. 20.07.2005.).

- 155. Грязнов К.О. Синтез Фишера–Тропша на кобальтовых катализаторах с высокой теплопроводностью / Диссертация на соискание ученой степени канд. тех. Наук. Москва, 2017. 179 с.
- Fischer F., Meyer K. Suitability of alloy skeletons as catalysts for benzine synthesis // Brennstoff-Chem. 1934. V. 15. P. 84–93.
- 157. Буланова Т.Ф., Эйдус Я.Т., Сергеева Н.С. Направленный каталитический синтез твердого парафина из окиси углерода и водорода // Доклады АН СССР. 1963. Т. 153. № 1. С. 101–103.
- 158. Михайленко С.Д., Леонгардт Е.В., Фасман А.В., Крылова А.Ю., Куклин Б.В., Лапидус А.Л. Скелетные катализаторы синтеза из СО и H₂ // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 1. С. 104–107. (Kinetics and Catalysis. 1993. Т. 34. № 1. С. 117–120.)
- 159. Fischer–Tropsch process: pat. 6642281 US. Appl. US20000653720; Prior. 01.09.2000;
 Publ. 04.11.2003.
- 160. Fischer–Tropsch catalyst enhancement: pat. 6706661 US. Appl. US20000653719; Prior. 01.09.2000; Publ. 16.03.2004.
- 161. Fischer–Tropsch catalyst enhancement: pat. 6531518 US. Appl. US20000653915; Prior. 01.09.2000; Publ. 11.03.2003.
- 162. Visconti C.G., Groppi G., Tronconi E., Highly conductive "packed foams": A new concept for the intensification of strongly endo- and exo-thermic catalytic processes in compact tubular reactors. // Catal. Today. 2016. V. 273. P. 178–186.
- 163. Лапидус А.Л., Гусева И.В., Машинский В.И., Исаков Я.И., Миначев Х.М. Синтез алифатических углеводородов из окиси углерода и водорода на Со-цеолитных катализаторах // XTT. 1977. № 6. С. 86–90.
- 164. Chang C.D., Lang W.H., Silvestri A.J. Synthesis gas conversion to aromatic hydrocarbons
 // J. Catal. 1979. V. 56. № 2. P. 268–273.
- 165. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Ием Х.Ч. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода в присутствии Со-катализаторов, содержащих высококремнеземные цеолиты // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 1. С. 148–152.
- Jong S.-J., Cheng S. Reduction behavior and catalytic properties of cobalt containing ZSM-5 zeolites // Appl. Catal. A: Gen. 1995. V. 126. No 1. P. 51–66.
- 167. Botes F.G., Böhringer W. The addition of HZSM-5 to the Fischer–Tropsch process for improved gasoline production // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 267. P. 217–225.
- Martinez A., Prieto G. The Application of Zeolites and Periodic Mesoporous Silicas in the Catalytic Conversion of Synthesis Gas // Top. Catal. 2009. V. 52. P. 75–90.

- 169. Chen N.Y., Garwood W.E., Dwyer F.G. Shape selective catalysis in industrial applications.2nd ed. New York: Dekker, 1996. 303 pp.
- Guisnet M., Gilson J.P., eds. Zeolites for cleaner technologies. London: Imperial College Press, 2002. 378 pp.
- Cejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and Catalysis. Weinheim: Wiley–VCH, 2010. 881 pp.
- 172. Wang W.J., Chen Y.W. Carbon monoxide hydrogenation on cobalt/alumina and cobalt/NaX catalysts // Appl. Catal. 1991. V. 77. No 1. P. 21–36.
- 173. Titiloye J.O., Parker S.C., Stone F.S., Catlow C.R.A. Simulation studies of the structure and energetics of sorbed molecules in high-silica zeolites. 1. Hydrocarbons // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. No 10. P. 4038–4044.
- 174. Bessel S. Investigation of bifunctional zeolite supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts
 // Applied Catalysis A: General. 1995. V. 126. № 2. P. 235–244.
- 175. Елисеев О.Л., Волков А.С., Будцов В.С., Лапидус А.Л. Высокоселективные Соцеолитные катализаторы синтеза изопарафинов из СО и H₂. Доклады АН. 2007. Т. 413. № 4. С. 486–488. (Eliseev O.L., Volkov A.S., Budtsov V.S., Lapidus A.L. High-selectivity cobalt zeolite catalysts for the synthesis of isoparaffins from CO and H₂ // Doklady Chemistry. 2007. V. 413. No 2. P. 79–81.)
- 176. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Потапова С.Н. Синтез изопарафинов из СО и H₂ на катализаторах Co-MgO/цеолит // Химия твердого топлива. 2008. № 2. С. 29–35. (Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Potapova S.N. Isoparaffin synthesis from CO and H₂ on Co-MgO/Zeolite catalysts // Solid Fuel Chemistry. 2008. V. 42. No 2. P. 86–92.)
- 177. Zola A.S., Bidart A.M.F., Fraga A.C., Hori C.E., Sousa-Aguiar E.F., Arroyo P.A. Cobalt supported on different zeolites for Fischer–Tropsch synthesis. // Stud. Sur. Sci. and Cat., 2007, 167, 129–134.
- 178. Dalil M., Sohrabi M., Royaee S.J. Application of nano-sized cobalt on ZSM-5 zeolite catalyst in Fischer–Tropsch synthesis // J. Ind. Eng. Chem., 2012, 18, 2, 690–696.
- Yao M., Yao N., Liu B., Li S., Xu L., Li X. Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio on the activities of CoRu/ZSM-5 Fischer–Tropsch synthesis catalysts // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 2821– 2828.
- 180. Yao M, Yao N, Shao Y, Han Q., Ma C., Yuan C., Li C., Li X. New insight into the activity of ZSM-5 supported Co and CoRu bifunctional Fischer–Tropsch synthesis catalyst // Chem. Eng. J. 2014. V. 239. P. 408–415.

- Wang S, Yin Q, Guo J, Ru B, Zhu L. Improved Fischer–Tropsch synthesis for gasoline over Ru, Ni promoted Co/HZSM-5 catalysts // Fuel. 2013. V. 108. P. 597–603.
- 182. Kang S., Ryu J., Kim J., Kim H., Lee C., Lee Y., Jun K. Fischer–Tropsch Synthesis of the Promoted Co/ZSM-5 Hybrid Catalysts for the Production of Gasoline Range Hydrocarbons // Modern Res. Cat., 2014, 3, 99–106.
- Li Z., Wu L., Han D., Wu J. Characterizations and product distribution of Co-based Fischer–Tropsch catalysts: A comparison of the incorporation manner // Fuel. 2018. V. 220. P. 257–263.
- 184. Espinosa G., Domínguez J.M., Morales-Pacheco P., Tobon A., Aguilar M., Beníteza J., Catalytic behavior of Co/(Nanoβ-Zeolite) bifunctional catalysts for Fischer–Tropsch reactions // Catal. Today. 2011. V. 166. No 1. P. 47–52.
- 185. Flores C., Batalha N., Marcilio N.R., Ordomsky V.V., Khodakov A.Y. Influence of Impregnation and Ion Exchange Sequence on Metal Localization, Acidity and Catalytic Performance of Cobalt BEA Zeolite Catalysts in Fischer–Tropsch Synthesis // ChemCatChem. 2019. V. 11. No 1. P. 568–574.
- 186. Subramanian V., Zholobenko V.L., Cheng K., Lancelot C., Heyte S., Thuriot J., Paul S., Ordomsky V.V., Khodakov A.Y. The role of steric effects and acidity in the direct synthesis of iso-paraffins from syngas on cobalt zeolite catalysts. // ChemCatChem. 2015. V. 8. No 2. P. 380–389.
- 187. Cheng S., Zhang G., Javed M., Gao W., Mazonde B., Zhang Y., Lu C., Yang R., Xing C. Solvent-Free Synthesis of 1D Cancrinite Zeolite for Unexpectedly Improved Gasoline Selectivity // Chem. Select. 2018, 3, 7, 2115–2119.
- Wang W.J., Lin H.Y., Chen Y.W. Carbon Monoxide Hydrogenation on Cobalt/Zeolite Catalysts // J. Porous. Mater. 2005. V. 12. P. 5–12.
- 189. Sartipi S., Parashar K., Valero-Romero M.J., Santos V.P., Linden B., Makkee M., Kapteijn F., Gascon J. Hierarchical H-ZSM-5-supported cobalt for the direct synthesis of gasoline-range hydrocarbons from syngas: Advantages, limitations, and mechanistic insight // J. Catal. 2013. V. 305. P. 179–190.
- 190. Xing C., Sun J., Yang G., Shen W., Tan L., Zhu P., Wei Q., Li J., Kyodo M., Yang R., Yoneyama Y., Tsubaki N. Tunable isoparaffin and olefin synthesis in Fischer–Tropsch synthesis achieved by composite catalyst // Fuel Proc. Tech. 2015. V. 136. P. 68–72.
- 191. Min J.-E., Kim S., Kwak G., Kim Y.T., Han S.J., Lee Y., Jun K.-W., Kim S.K. Role of mesopores in Co/ZSM-5 for the direct synthesis of liquid fuel by Fischer–Tropsch synthesis // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. P. 6346–6359.
- 192. Flores C., Batalha N., Ordomsky V.V., Zholobenko V.L., Baaziz W., Marcilio N.R., Khodakov A.Y. Direct Production of Iso-Paraffins from Syngas over Hierarchical Cobalt-ZSM-5 Nanocomposites Synthetized by using Carbon Nanotubes as Sacrificial Templates // ChemCatChem. 2018. V. 10. No 10. P. 2291–2299.
- 193. Xiong W., Yu-hua Z., Cheng-chao L., Hong J.-P., Wei L., Chen Y., Li J.-L. Performance of hierarchical ZSM-5 supported cobalt catalyst in the Fischer–Tropsch synthesis // J. Fuel Chem. Technol. 2017. V. 45. No 8. P. 950–955.
- 194. Kim J.-C., Lee S., Cho K., Na K., Lee C., Ryoo R. Mesoporous MFI zeolite nanosponge supporting cobalt nanoparticles as a Fischer–Tropsch catalyst with high yield of branched hydrocarbons in the gasoline range // ACS Catal. 2014. V. 4. No 11. P. 3919–3927.
- 195. Valero-Romero M. J., Sartipi S., Sun X., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T., Kapteijn F., Gascon J. Carbon/H-ZSM-5 composites as supports for bi-functional Fischer–Tropsch synthesis catalysts. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 2633–2646.
- 196. Cheng K., Zhang L., Kang J., Peng X., Zhang Q., Wang Y. Selective Transformation of Syngas into Gasoline-Range Hydrocarbons over Mesoporous H-ZSM-5-Supported Cobalt Nanoparticles // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. No 5. P. 1928–1937.
- 197. Wang Y., Jiang Y., Huang J., J.Liang, H.Wang, Li Z., Wu J., Li M., Zhao Y., Niu J. Effect of hierarchical crystal structures on the properties of cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // Fuel. 2016. V. 174. P. 17–24.
- 198. Xing C., Yang G., Yang M.W.R., Yang R., Tan L., Zhu P., Wei Q., Li J., Mao J., Yoneyama Y., Tsubaki N. Hierarchical zeolite Y supported cobalt bifunctional catalyst for facilely tuning the product distribution of Fischer–Tropsch synthesis // Fuel. 2015. V. 148. P. 48–57.
- 199. Peng X., Cheng K., Kang J., Gu B., Yu X., Zhang Q., Wang Y. Impact of hydrogenolysis on the selectivity of the Fischer–Tropsch synthesis: Diesel fuel production over mesoporous zeolite-Y supported cobalt nanoparticles. // Angewandte Chemie Int. Ed. 2015. V. 54. No 15. P. 4553–4556.
- 200. Kang J., Wang X., Peng X., Yang Y., Cheng K., Zhang Q. Mesoporous zeolite Y-supported Co nanoparticles as efficient Fischer–Tropsch catalysts for selective synthesis of diesel fuel. // Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55 (51), 13008–13019.
- 201. Groen J.C., Abelló S., Villaescusa L.A., Pérez-Ramírez J. Mesoporous beta zeolite obtained by desilication // Microporous and Mesoporous Materials. 2008. V. 114. P. 93–102.
- H. Li, B. Hou, J. Wang, et al., Direct conversion of syngas to isoparaffins over hierarchical beta zeolite supported cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis // Mol. Catal. 2018. V. 459. P. 106–112.

- 203. Pereira A.L.C., González-Carballo J.M., Pérez-Alonso F.J., Rojas S., Fierro J.L.G., Rangel M.C. Effect of the Mesostructuration of the Beta Zeolite Support on the Properties of Cobalt Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis // Top. Catal. 2011. V. 54. P. 179–189.
- 204. Cheng K., Kang J., Huang S., You Z., Zhang Q., Ding J., Hua W., Lou Y., Deng W., Wang Y. Mesoporous Beta Zeolite-Supported Ruthenium Nanoparticles for Selective Conversion of Synthesis Gas to C₅–C₁₁ Isoparaffins // ACS Catal. 2012. V. 2. No 3. P. 441–449.
- 205. Zhao W., Wang Y., Li Z., Wang H., Wu J., Huang J., Zhao Y. The influence of hierarchical zeolite composition and pore structure on behavior of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts // J. Porous Matls. 2015. V. 22. No 4. P. 1097–1104.
- 206. Wang Y., Cao X., Jiang Y., Zhang H., Liang J., Wang H., Li Z., Wu J. The Influence of Alkali Treatment for Synthesizing Hierarchical Zeolite on Behavior of Cobalt Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts // Catal. Surv. Asia. 2017. V. 21. P. 28–36.
- 207. Bao J., Tsubaki N. Core-shell catalysts and bimodal catalysts for Fischer–Tropsch synthesis / Catalysis (Spivey J.J., Han Y.-F., Dooley K.M. Eds.). Cambridge: RSC Publishing, 2013. V. 25. P. 216–245.
- 208. Xing C., Shen W., Yang G., Yang R., Lu P., Sun J., Yoneyama Y., Tsubaki N. Completed encapsulation of cobalt particles in mesoporous H-ZSM-5 zeolite catalyst for direct synthesis of middle isoparaffin from syngas // Catal. Comm. 2014. V. 55. P. 53–56.
- 209. Xing C., Yang G., Lu P., Shen W., Gai X., Tan L., Mao J., Wang T., Yang R., Tsubaki N. A hierarchically spherical Co-based zeolite catalyst with aggregated nanorods structure for improved Fischer–Tropsch synthesis reaction activity and isoparaffin selectivity // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 233. P. 62–69.
- 210. Liu J., Wang D., Chen J.-F., Zhang Y. Cobalt nanoparticles imbedded into zeolite crystals: A tailor-made catalyst for one-step synthesis of gasoline from syngas // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. No 47. P. 21965–21978.
- 211. Kruse N., Machoke A.G., Schwieger W., Güttel R. Nanostructured Encapsulated Catalysts for Combination of Fischer–Tropsch Synthesis and Hydroprocessing // ChemCatChem. 2015.
 V. 7. P. 1018–1022.
- 212. Kang S.H., Ryu J.H., Kim J.H., Jang I.H., Kim A.R., Han G.Y., Bae J.W., Ha K.-S. Role of ZSM5 Distribution on Co/SiO₂ Fischer–Tropsch Catalyst for the Production of C₅–C₂₂ Hydrocarbons // Energy Fuels. 2012. V. 26. No 10. P. 6061–6069.
- 213. Huang X., Hou B., Wang J., Li D., Jia L., Chen J., Sun Y. CoZr/H-ZSM-5 hybrid catalysts for synthesis of gasoline-range isoparaffins from syngas // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 408. No 1–2. 38–46.

- Cheng S., Mazonde B., Zhang G., Javed M., Dai P., Cao Y., Tu S., Wu J., Lu C., Xing C., Shan, S. Co-based MOR/ZSM-5 composite zeolites over a solvent-free synthesis strategy for improving gasoline selectivity. // Fuel. 2018. V. 223. P. 354–359.
- 215. Lin Q., Zhang Q., Yang G., Chen Q., Li J., Wei Q., Tan Y., Wan H., Tsubaki N. Insights into the promotional roles of palladium in structure and performance of cobalt-based zeolite capsule catalyst for direct synthesis of C₅–C₁₁ iso-paraffins from syngas // J. Catal. 2016. V. 344. P. 378–388.
- 216. Li X., He J., Meng M., Yoneyama Y., Tsubaki N. One-step Synthesis of H–β Zeolite-Enwrapped Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch Catalyst with High Spatial Selectivity. // J. Catal. 2009. V. 265. P. 26–34.
- 217. Carvalho A., Marinova M., Batalha N., Marcilio N. R., Khodakov A.Y., Ordomsky V.V. Design of nanocomposites with cobalt encapsulated in the zeolite micropores for selective synthesis of isoparaffins in Fischer–Tropsch reaction // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. P. 5019–5027.
- Xu K., Cheng Y., Sun B., Pei Y., Yan Sh-R. Fischer–Tropsch synthesis over skeletal Co/HZSM-5 core-shell catalysts // Acta Physica Sinica — Chinese Edition. 2015. V. 31. No 6. P. 1137–1144.
- 219. Sartipi S., Dijk J.E., Gascon J., Kapteijn F. Toward bifunctional catalysts for the direct conversion of syngas to gasoline range hydrocarbons: H-ZSM-5 coated Co versus HZSM-5 supported Co // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 456. P. 11–22.
- 220. Baranak M., Gürünlü B., Sarıoğlan A., Ataç Ö., Atakül H. Low acidity ZSM-5 supported iron catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // Catal. Today. 2013. V. 207. P. 57–64.
- Breck D.W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use. New York: John Wiley, 1973. 771 pp.
- 222. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т.2. Рабо Дж. (Ред.) Москва: Мир, 1980. 506
 с. (Zeolite Chemistry and Catalysis. Rabo J. A. (Ed.) Washington: Amer. Chemical. Society, 1976. 796 pp.)
- 223. Auerbach S. M., Carrado K. A., Dutta P.K. (Eds.) Handbook of Zeolite Science and Technology. NewYork: Marcel Dekker, 2003. 700 pp.
- Patarin J., Gies H. (Eds.) Crystalline and Organized Porous Solids (thematic issue). C. R. Chim. 2005. V. 8. 530 pp.
- 225. Loewenstein W. The distribution of aluminum in the tetrahedral of silicates and aluminates// American Mineralogist. 1954. V. 39. P. 92–96.
- 226. Database of Zeolite Structures. URL: <u>http://www.iza-structure.org/databases/</u>

- 227. Tagliabue M., Farrusseng D., Valencia S., Aguado S., Ravon U., Rizzo C., Corma A., Mirodatos C. Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay // Chem. Eng. J. 2009. V. 155. P. 553–566.
- Jacobs W.P.J.H., Jobic H., van Wolput J.H.M.C., van Santen R.A. Fourier transform infrared and inelastic neutron scattering study of HY zeolites // Zeolites. 1992. V. 12. P. 315– 319.
- 229. Paze C., Bordiga S., Lamberti C., Salvalaggio M., Zecchina A., Bellussi G. Acidic Properties of H-β Zeolite As Probed by Bases with Proton Affinity in the 118–204 kcal mol⁻¹ Range: A FTIR Investigation // J. Phys. Chem. B. 1997. V.101. P. 4740–4751.
- 230. Guzman A., Zuazo I., Feller A., Olindo R., Sievers C., Lercher J. A. On the formation of the acid sites in lanthanum exchanged X zeolites used for isobutane/cis-2-butene alkylation // Micropor. Mesopor. Mater. 2005. V. 83. P. 309–318.
- 231. Huang J., Jiang Y., Marthala V. R.R., Hunger M. Characterization and acidic properties of aluminum-exchanged zeolites X and Y // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P3811–3818.
- 232. Schallmoser S., Ikuno T., Wagenhofer M.F., Kolvenbach R., Haller G.L., Sanchez-Sanchez M., Lercher J.A. Impact of the local environment of Brønsted acid sites in ZSM-5 on the catalytic activity in n-pentane cracking // J. Catal. 2014. V. 316. P. 93–102.
- Almutairi S.M.T., Pidko E.A., Magusin P.C.M.M., Hensen E.J.M. Steaming on the Acidity and the Methanol Conversion Reaction of HZSM-5 Zeolite // J. Catal. 2013. V. 307. P. 194– 203.
- 234. L.M. Velichkina, L.L. Korobitsyna, A.V. Vosmerikov, V.I. Radomskaya. The synthesis and physicochemical and catalytic properties of SHS zeolites // Russ. J. Phys. Chem. A. 2007. V. 81. P. 1618–1622 (Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Восмериков А.В, Радомская В.И. Синтез, физико-химические и каталитические свойства CBK-цеолитов // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. С. 1814–1819).
- 235. Коробицына Л.Л. Синтез, кислотные и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов типа ZSM в процессах получения углеводородов: диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.13. Томск, 1998. 182 с.
- 236. Сенченя И.Н., Борисов Е.В., Журко Д.А., Коломейцев Д.О., Коломейцева Н.Д., Ткаченко О.П. Природа кислотных центров Льюиса в оксидных и цеолитных катализаторах и их роль в гетерогенном кислотном катализе. Отчет о НИР/НИОКР. РФФИ: 96-03-33773-а. ИОХ РАН, 1996.

- 237. Srivastava R., Iwasa N., Fujita Sh., Arai M. Dealumination of Zeolite Beta Catalyst Under Controlled Conditions for Enhancing its Activity in Acylation and Esterification // Catal. Lett. 2009. V. 130. P. 655–663.
- 238. Auroux A. Microcalorimetry Methods to Study the Acidity and Reactivity of Zeolites, Pillared Clays and Mesoporous Materials // Topics in Catalysis. 2002. V. 19. P. 205–213.
- Fan Y., Bao X., Lin X., Shi G., Liu H. Acidity Adjustment of HZSM-5 Zeolites by Dealumination and Realumination with Steaming and Citric Acid Treatments // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 15411–15416.
- Niwa M., Katada N. New method for the temperature-programmed desorption (TPD) of ammonia experiment for characterization of zeolite acidity: a review // Chem. Rec. 2013. V. 13. P. 432–455.
- 241. Bogdan V.I., Koklin A.E., Kazanskii V.B. Catalytic activity of H-forms of zeolites in the isomerization of supercritical n-pentane and their physicochemical properties // Kinet. Catal. 2010. V. 51. P. 736–742 (Богдан В.И., Коклин А.Е. Казанский В.Б. // Каталитическая активность Н-форм цеолитов в реакции изомеризации н-пентана в сверхкритическом состоянии и их физико-химические свойства // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. С. 762–768).
- Bordiga S., Turnes Palomino G., Paze C., Zecchina A. Vibrational spectroscopy of H₂, N₂, CO and NO adsorbed on H, Li, Na, K-exchanged ferrierite // Microporous Mesoporous Mater. 2000. V. 34. P. 67–80.
- 243. Subbotina I.R., Shelimov B.N., Kazanskii V.B. IR Spectroscopic Study of Alkane Interaction with the Brønsted Acid Sites of Hydrogen-Exchanged Zeolites // Kinet. Catal. 2002. V. 43. P. 412–418 (Субботина И.Р., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. ИКспектроскопическое изучение взаимодействия алканов с бренстедовскими кислотными центрами Н-форм цеолитов // Кинетика и катализ 2002. Т. 43. С. 445–452).
- 244. Жоров Ю.М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология. Москва: Химия, 1983. 301 с.
- 245. Клячко А.Л., И.В. Мишин. Регулирование каталитических, кислотных и структурных свойств цеолитов путем изменения состава каркаса // Нефтехимия. 1990. Т. 30. С. 339–360.
- 246. Хусид Б.К. Структура и физико химические свойства высококремнеземных цеолитов катализаторов нефтехимии: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1986. 238 с.

- Camiloti A.M., Jahn S.L., Velasco N.D., Moura L.F., Cardoso D. Acidity of Beta zeolite determined by TPD of ammonia and ethylbenzene disproportionation // Appl. Catal. A. 1999.
 V. 182. P. 107–113.
- 248. Rodríguez-González L., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Simon U. Correlation of TPD and impedance measurements on the desorption of NH₃ from zeolites H-ZSM-5// Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 1968–1973.
- Sievers C., Onda A., Olindo R., Lercher J.A. Low-Temperature Activation of Branched Octane Isomers over Lanthanum-Exchanged Zeolite X Catalysts // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 5454–5464.
- 250. Алёхина М.Б. Промышленные адсорбенты: учебное пособие. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 112 с.
- Eder F., Lercher J. A. Alkane sorption in molecular sieves: The contribution of ordering, intermolecular interactions, and sorption on Brønsted acid sites // Zeolites. 1997. V. 18. P. 75–81.
- Pieterse J. A.Z., Veefkind-Reyes S., Seshan K., Lercher J. A. Sorption and Ordering of Dibranched Alkanes on Medium-Pore Zeolites Ferrierite and TON // J. Phys. Chem. B. 2000.
 V. 104. P. 5715–5723.
- 253. Van Well W. J. M., Cottin X., de Haan J.W., Smit B., Nivarthy G., Lercher J.A., van Hooff J.H.C., van Santen R.A. Chain Length Effects of Linear Alkanes in Zeolite Ferrierite. 1. Sorption and 13C NMR Experiments // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 3945–3951.
- 254. Denayer J.F., Souverijns W., Jacobs P.A., Martens J.A., Baron G.V. High-Temperature Low-Pressure Adsorption of Branched C₅–C₈ Alkanes on Zeolite Beta, ZSM-5, ZSM-22, Zeolite Y, and Mordenite // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 4588–4597.
- 255. Kazansky V.B., Pidko E.A. Intensities of IR Stretching Bands as a Criterion of Polarization and Initial Chemical Activation of Adsorbed Molecules in Acid Catalysis. Ethane Adsorption and Dehydrogenation by Zinc Ions in ZnZSM-5 Zeolite // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 2103–2108.
- Liengme B. V., Hall W.K. Studies of hydrogen held by solids. Part 11.—Interaction of simple olefins and pyridine with decationated zeolites // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 3229–3243.
- 257. Cant N.W., Hall W.K. Studies of the hydrogen held by solids: XXI. The interaction between ethylene and hydroxyl groups of a Y-zeolite at elevated temperatures // J. Catal. 1972. V. 25. P. 161–172.

- 258. Trombetta M., Busca G., Lenarda M., Storaro L., Pavan M. An investigation of the surface acidity of mesoporous Al-containing MCM-41 and of the external surface of ferrierite through pivalonitrile adsorption // Appl. Catal. A. 1999. V. 182. P. 225–235.
- 259. Gabrienko A.A., Danilova I.G., Arzumanov S.S., Toktarev A.V., Freude D., Stepanov. A.G. Strong acidity of silanol groups of zeolite beta: Evidence from the studies by IR spectroscopy of adsorbed CO and ¹H MAS NMR // Microp. Mesop. Mater. 2010. V. 131. P. 210–216.
- Smit B., Siepmann J. I. Computer simulations of the energetics and siting of n-alkanes in zeolites // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 8442–8452.
- Sun M.S., Talu O., Shah D.B. Adsorption Equilibria of C₅–C₁₀ Normal Alkanes in Silicalite Crystals // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 17276–17280.
- Savitz S., Siperstein F., Gorte R.J., Myers A.L. Calorimetric Study of Adsorption of Alkanes in High-Silica Zeolites // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 6865–6872.
- 263. Zhu W., van de Graaf J.M., van den Broeke L.J.P., Kapteijn F., Moulijn J.A. TEOM: a unique technique for measuring adsorption properties. Light alkanes in silicalite-1 // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 1934–1942.
- 264. Subbotina I.R., Kazansky V.B., Kröhnert J., Jentoft F.C. Integral absorption coefficients of C-H stretching bands in IR spectra of ethane adsorbed by cationic forms of Y zeolite // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 839–844.
- Stach H., Lohse U., Thamm H., Schirmer W. Adsorption equilibria of hydrocarbons on highly dealuminated zeolites // Zeolites. 1986. V. 6. P. 74–90.
- Derouane E. G., Andre J.-M., Lucas A.A. Surface curvature effects in physisorption and catalysis by microporous solids and molecular sieves // J. Catal. 1988. V. 110. P. 58–73.
- 267. Titiloye J.O., Parker S.C., Stone F. S., Catlow C. R. A. Simulation studies of the structure and energetics of sorbed molecules in high-silica zeolites. 1. Hydrocarbons // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 4038–4044.
- Richards R.E., Rees L.V.C. Sorption and packing of n-alkane molecules in ZSM-5 // Langmuir. 1987. V. 3. P. 335–340.
- 269. Calero S., Smit B., Krishna R. 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 // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 4390–4398.
- Ilbige C.A., Denayer J F., Baron. G.V. 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 // Microp. Mesop. Mater. 2003. V. 60. P. 111–124.

- 271. Eder F., Stockenhuber M., Lercher J.A. Brønsted Acid Site and Pore Controlled Siting of Alkane Sorption in Acidic Molecular Sieves // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 5414–5419.
- 272. Jensen W.B. The Relevance of Lewis Acid-Base Chemistry to Surface Interactions // In Surface and Colloid Science in Computer Technology. / K.L. Mittal ed. — New York: Plenum Press, 1978. P. 27–59.
- 273. Кузнецов А.М. Адсорбция воды на металлических поверхностях // Соровский образовательный журнал. 2000. Т. 6. С. 45–51.
- 274. Yang G., Wang Y., Zhou D., Liu X., Han X., Bao X. Density functional theory calculations on various M/ZSM-5 zeolites: interaction with probe molecule H₂O and relative hydrothermal stability predicted by binding energies. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 237. P. 36–44.
- Bolis V., Busco C., Ugliengo P. Thermodynamic study of water adsorption in high-silica zeolites. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 14849–14859.
- 276. Субботин А.Н., Жидомиров Г.М., Субботина И.Р., Казанский В.Б. Молекулярная и диссоциативная адсорбция H₂O на цеолите Zn/ZSM-5 по данным ИК спектроскопии диффузного отражения и квантово-химических расчетов // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. С. 786–791. (Subbotin A.N., Zhidomirov G.M., Subbotina I.R., Kazansky V. B. Molecular and dissociative adsorption of H₂O on zeolite Zn/ZSM-5 studied by diffuse-reflectance IR spectroscopy and quantum chemical calculations // Kinetics and Catalysis. 2013. V. 54. P. 744–748.)
- 277. Степанов Н.Ф., Кубасов А.А., Тихий Я.В. Простые молекулы на акцепторном центре цеолита: квантово-химический подход // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. С. 1365–1370.
- 278. Домрачева Т.М., Новаковская Ю.В., Кубасов А.А., Степанов Н.Ф. Неэмпирическая модель простейших адсорбционных комплексов вода-цеолит: образование подвижного протона // Журн. физ. хим. 1999. Т. 73. С. 1249–1255. (Domracheva T.M., Novakovskaya Yu.V., Kubasov A.A., Stepanov N.F. An ab initio model of simplest water-zeolite adsorption complexes: Mobile proton formation // Russ. J. Phys. Chem. 1999. V. 73. P. 1115–1120.)
- 279. Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. Москва: Химия, 1981. 264 с.
- 280. Dzhigit O.M., Kiselev A.V.. Mikos K.N., Muttik G.G., Rahmanova T.A. Heats of adsorption of water vapour on X-zeolites containing Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, and Cs⁺ cations // Trans. Farad. Soc. 1971. V. 67. P. 458–467.

- 281. Kiselev A.B., Lygin V.I., Starodubzeva R.V. Spectral and energetic aspects of water adsorption by Li⁻, Na⁻, K⁻ and Cs⁻X zeolites // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1972. V. 68. P. 1793–1798.
- 282. Bertsch L., Habgood H.W. An infrared spectroscopic study of the adsorption of water and carbon dioxide by Linde molecular sieve X¹ // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1621–1628.
- 283. Hunger J., Beta I. A., Böhlig H., Ling C., Jobic H., Hunger B. Adsorption structures of water in NaX studied by DRIFT spectroscopy and neutron powder diffraction. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 342–353.
- Jentys A., Warecka G., Derewinski M., Lercher J.A. Adsorption of water on ZSM 5 zeolites // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4837–4843.
- 285. Zecchina A., Geobaldo F., Spoto G., Bordiga S., Ricchiardi G., Buzzoni R., Petrini G., FTIR Investigation of the Formation of Neutral and Ionic Hydrogen-Bonded Complexes by Interaction of H-ZSM-5 and H-Mordenite with CH₃CN and H₂O: Comparison with the H-NAFION Superacidic System J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 16584–16599.
- Bardyshev I. I., Fomkin A. A. Heterogeneous distribution of adsorbed water molecules in NaX zeolite nanopores from the data of positron spectroscopy // Protection of Metals. 2008.
 V. 44. P. 358–361.
- Beauvais C., Boutin A., Fuchs A. H. Adsorption of Water in Zeolite Sodium-faujasite: A Molecular Simulation Study // C. R. Chimie. 2005. V. 8. P. 485–490.
- Sauer J., Horn H., Häser M., Ahlrichs R. Formation of hydronium ions on Brønsted sites in zeolitic catalysts: a quantum-chemical ab initio study // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 173. P. 26–32.
- 289. Parker L.M., Bibby D.M., Burns G.R. Interaction of water with the zeolite HY, studied by FT i.r. // Zeolites. 1991. V. 11. P. 293–297.
- 290. Ryder J.A., Chakraborty A.K., Bell A.T. Density Functional Theory Study of Proton Mobility in Zeolites: Proton Migration and Hydrogen Exchange in ZSM-5 // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6998–7011.
- 291. Chen K., Gumidyala A., Abdolrhamani M., Villines C., Crossley S., White J.L. Trace water amounts can increase benzene H/D exchange rates in an acidic zeolite. // J. Catal. 2017. V. 351. P. 130–135.
- 292. Wang B. Zeolite deactivation during hydrocarbon reactions: characterisation of coke precursors and acidity, product distribution: A thesis submitted for the PhD degree, University College London, Chemical Engineering. London, 2007.

- Pelmenschikov A.G., Morosi G., Gamba A. Quantum chemical molecular models of oxides.
 Methanol adsorption on silica and zeolites // J. Phys. Chem. 1992.
 V. 96. P. 2241–2246.
- 294. Olson D.H., Haag W.O., Borghard W.S. Use of Water as a Probe of Zeolitic Properties: Interaction of Water with HZSM-5 // Micropor. Mesopor. Mater. 2000. V. 35–36. P. 435–446.
- 295. Halasz I., Kim S., Marcus B. Uncommon Adsorption Isotherm of Methanol on a Hydrophobic Y-zeolite // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 10788–10796.
- Halasz I., Kim S., Marcus B. Hydrophilic and hydrophobic adsorption on Y zeolites // Molecular Physics. 2002. V. 100. P. 3123–3132.
- 297. Halasz I., Agarwal M., Marcus B., Cormier W.E. Molecular spectra and polarity sieving of aluminum deficient hydrophobic H-Y zeolites // Micropor. Mesopor. Mater. 2005. V. 84. P. 318–331.
- 298. Yonli A.H., Gener I., Mignard S. Comparative Study of the Hydrophobicity of BEA, HZSM-5 and HY Zeolites Determined by Competitive Adsorption. // Micropor. Mesopor. Mater. 2010. V. 132. P. 37–42.
- 299. Lohse U., Thamm H., Noack M., Fahlke B. J. Adsorption of hydrocarbons and water on ZSM 5 and on ZSM 5 converted by dealumination into silicalite // J. Inclusion Phenomena. 1987. V. 5. P. 307–313.
- 300. Berke C.H., Kiss A., Kleinschmit P., Weitkamp J. Der Hydrophobizitäts-Index: Eine neue Methode zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften zeolithischer Adsorbentien // Chem. Eng. Technol. 1991. V. 63. P. 623–627.
- 301. Yonli A.H., Gener I., Mignard S. Influence of Post-Synthesis Treatment on BEA Zeolites Hydrophobicity Assessed under Static and Dynamic Conditions. // Micropor. Mesopor. Mater. 2009. V. 122. P. 135–142.
- 302. Cailliez F., Stirnemann G., Boutin A., Demachy I., Fuchs A.H. Does Water Condense in Hydrophobic Cavities? A Molecular Simulation Study of Hydration in Heterogeneous Nanopores // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 10435–10445.
- 303. Singh R., Dutta P.K. Use of surface-modified zeolite Y for extraction of metal ions from aqueous to organic phase // Micropor. Mesopor. Mater. 1999. V. 32. P. 29–35.
- 304. Zapata P.A., Faria J., Ruiz M.P., Jentoft R.E., Resasco D.E. Hydrophobic Zeolites for Biofuel Upgrading Reactions at the Liquid–Liquid Interface in Water/Oil Emulsions // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 8570–8578.
- 305. Zapata P.A., Huang Y., Gonzalez-Borja M.A., Resasco D.E. Silylated hydrophobic zeolites with enhanced tolerance to hot liquid water // J. Catal. 2013. V. 308. P. 82–97.

- Fujiwara M., Satake T., Shiokawa K., Sakurai H. CO₂ hydrogenation for C₂₊ hydrocarbon synthesis over composite catalyst using surface modified HB zeolite // Appl. Catal. B. 2015.
 V. 179. P. 37–43.
- 307. Labat F., Fuchs A.H., Adamo C. Toward an accurate modeling of the Water–Zeolite Interaction: calibrating the DFT approach. // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. P. 763–768.
- Whitmore F.C. Mechanism of the Polymerization of Olefins by Acid Catalysts Ind. Eng. Chem. 1934. V. 26. P. 94–95.
- Stepanov A.G., Luzgin M.V., Romannikov V.N., Zamaraev K.I. Carbenium ion properties of octene-1 adsorbed on zeolite H-ZSM-5 // Catal. Lett. 1994. V. 24. P. 271–284.
- 310. Jentoft F.C., Gates B.C. Solid-acid-catalyzed alkane cracking mechanisms: evidence from reactions of small probe molecules // Top. Catal. 1997. V. 4. P. 1–13.
- Corma A., Orchilles A.V. Current Views on the Mechanism of Catalytic Cracking // Micropor. Mesopor. Mater. 2000. V. 35–36. P. 21–30.
- 312. Haag W.O., Dessau R.M. in "Proceedings, 8th International Congress on Catalysis. Berlin, 2–4 July 1984." Frankfurt-am-Main: Dechema, 1984. V. 2. P. 305–316. Krannila H., Haag W.O., Gates B.C. Monomolecular and bimolecular mechanisms of paraffin cracking: nbutane cracking catalyzed by HZSM-5 // J. Catal. 1992. V. 135. P. 115–124.
- Caeiro G., Carvalho R.H., Wang X., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., Guisnet M., Ribeiro F.R. Activation of C₂–C₄ alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. V. 255. P. 131–158.
- 314. Tung S.E., McIninch E. Zeolitic aluminosilicate: I. Surface ionic diffusion, dynamic field, and catalytic activity with hexane on CaY // J. Catal. 1968. V. 10. P. 166–174.
- Narbeshuber T.F., Brait A., Seshan K., Lercher J.A. The influence of extraframework aluminum on H-FAU catalyzed cracking of light alkanes // Appl. Catal. A: Gen. 1996. V. 146.
 P. 119–129.
- 316. Brait A., Koopmans A., Weinstabe H., Ecker A., Seshan K., Lercher J.A. Hexadecane Conversion in the Evaluation of Commercial Fluid Catalytic Cracking Catalysts // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 873–881.
- 317. McVicker G.B., Kramer G.M., Ziemiak J.J. Conversion of isobutane over solid acids—A sensitive mechanistic probe reaction // J. Catal. 1983. V. 83. P. 286–300.
- 318. Mikhailov M.N., Chuvylkin N.D., Mishin I.V., Kustov L.M. On the possibility of the detachment of hydrogen as a result of electron capture by a Broensted center on zeolites // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. P. 752–755. [Михайлов М.Н., Чувылкин Н.Д., Мишин И.В., Кустов Л.М. О возможности отрыва атомарного водорода при захвате электрона

бренстедовским центром в цеолитах // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. С. 868– 872.]

- Weitkamp J. Isomerization of long-chain n-alkanes on a Pt/CaY zeolite catalyst // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1982. V. 21. P. 550–558.
- 320. Wakayama T., Matsuhashi H. Reaction of linear, branched, and cyclic alkanes catalyzed by Brönsted and Lewis acids on H-mordenite, H-beta, and sulfated zirconia // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 239. P. 32–40.
- 321. Rahimi N., Karimzadeh R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review // Appl.Catal. A: Gen. 2011. V. 398. P. 1–17.
- 322. Anderson B.G., Schumacher R.R., van Duren R., Singh A.P., van Santen R.A. An Attempt to Predict the Optimum Zeolite-based Catalyst for Selective Cracking of Naphtha-range Hydrocarbons to Light Olefins // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 181. P. 291–301.
- 323. Williams B.A., Ji W., Miller J.T., Snurr R.Q., Kung H.H. Evidence of different reaction mechanisms during the cracking of n-hexane on H-USY zeolite // Appl. Catal. A: Gen. 2000. V. 203. P. 179–190.
- 324. Craciun I., Reyniers M.-F., Marin G.B. Effects of acid properties of Y zeolites on the liquid-phase alkylation of benzene with 1-octene: A reaction path analysis // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. V. 277. P. 1–14.
- 325. Dupuy B., Laforge S., Morais C., Bachmann Ch., Magnoux P., Richard F. Alkylation of 3methylthiophene by 2-methyl-1-pentene over HY, HBEA and HMCM-22 acidic zeolites // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 413–414. P. 192–204.
- 326. Schuette W.L., Schweizer A.E. Bifunctionality in catalytic cracking catalysis. In Studies in Surface Science and Catalysis. Eds. Occelli M.L., O'Conner P. Amst.: Elsevier, 2001. V. 134. P. 263–278.
- 327. Kazansky V.B. Adsorbed carbocations as transition states in heterogeneous acid catalyzed transformations of hydrocarbons // Catal. Today. 1999. V. 51. P. 419–434.
- 328. Kissin Y.V. Primary Products in Hydrocarbon Cracking over Solid Acidic Catalysts under Very Mild Conditions: Relation to Cracking Mechanism // J. Catal. 1998. V. 180. P. 101–105.
- 329. Guo Y.-H., Pu M., Wu J.-Y., Zhang J.-Y., Chen B.-H. Theoretical study of the cracking mechanisms of linear α-olefins catalyzed by zeolites // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 254. P. 604– 609.
- 330. Pastvova J., Pilar R., Moravkova J., Kaucky D., Rathousky J., Sklenak S., Sazama P. Tailoring the structure and acid site accessibility of mordenite zeolite for hydroisomerisation of n-hexane // Appl. Catal. A: Gen. 2018. V. 562. P. 159–172.

- 331. Sazama P., Kaucky D., Moravkova J., Pilar R., Klein P., Pastvova J., Tabor E., Sklenak S., Jakubec I., Mokrzycki L. Superior activity of non-interacting close acidic protons in Al-rich Pt/H-*BEA zeolite in isomerization of n-hexane // Appl. Catal. A: Gen., 2017, 533, 28–37.
- 332. Sazama P., Pastvova J., Kaucky D., Moravkova J., Rathousky J., Jakubec I., Sadovska G. Does hierarchical structure affect the shape selectivity of zeolites? Example of transformation of n-hexane in hydroisomerization // J. Catal. 2018. V. 364. P. 262–270.
- 333. Yue T., Liu W., Li L., Zhao X., Zhu K., Zhou X., Yang W. Crystallization of ATO silicoaluminophosphates nanocrystalline spheroids using a phase-transfer synthetic strategy for n-heptane hydroisomerization // J. Catal. 2018. V. 364. P. 308–327.
- 334. Kim J., Kim W., Seo Y., Kim J.-C., Ryoo R. n-Heptane hydroisomerization over Pt/MFI zeolite nanosheets: Effects of zeolite crystal thickness and platinum location // J. Catal. 2013. V. 301. P. 187–197.
- 335. Zhang Y., Liu D., Lou B., Yu R., Men Z., Li M., Li Z. Hydroisomerization of n-decane over micro/mesoporous Pt-containing bifunctional catalysts: Effects of the MCM-41 incorporation with Y zeolite // Fuel. 2018. V. 226. P. 204–212.
- 336. Zhang Y., Liu D., Men Z., Huang K., Lv Y., Li M., Lou B. Hydroisomerization of ndodecane over bi-porous Pt-containing bifunctional catalysts: Effects of alkene intermediates' journey distances within the zeolite micropores // Fuel. 2019. V. 236. P. 428–436.
- 337. Feng Z., Wang W., Wang Y., Bai X., Su X., Yang L., Wu W. Hydroisomerization of ndecane over the Pd/ZSM-22 bifunctional catalysts: The effects of dynamic and static crystallization to the zeolite // Micr. Mes. Mats. 2019. V. 274. P. 1–8.
- 338. Yun S., Lee E., Park Y.K., Jeong S.-Y., Han J., Jeong B., Jeon J.-K. Selective hydroisomerization of n-dodecane over platinum supported on zeolites // Res. Chem. Intermed. 2011. V. 37. P. 1215–1223.
- 339. Kim M. Y., Lee K., Choi M. Cooperative effects of secondary mesoporosity and acid site location in Pt/SAPO-11 on n-dodecane hydroisomerization selectivity. // J. Catal. 2014. V. 319. P. 232–238.
- 340. Lee H.W., Jeon J.-K., Jeong K.-E., Kim C.-U., Jeong S.-Y., Han J., Park Y.-K. Hydroisomerization of n-dodecane over Pt/Y zeolites with different acid characteristics // Chem. Eng. J. 2013. V. 232. P. 111–117.
- 341. Merabti R., Pinard L., Lemberton J.L., Magnoux P., Barama A., Moljord K. Effect of Na exchange of a HBEA zeolite on the activity and the selectivity of a bifunctional Pt-HBEA catalyst for n-hexadecane hydroisomerization. Comparison with a Pt-HZSM-22 catalyst // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2010. V. 100. P. 1–9.

- 342. Brosius R., Kooyman P. J., Fletcher J. C. Q. Selective Formation of Linear Alkanes from n-Hexadecane Primary Hydrocracking in Shape-Selective MFI Zeolites by Competitive Adsorption of Water // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 7710–7715.
- 343. Niwa M., Sota S., Katada N. Strong Brønsted acid site in HZSM-5 created by mild steaming // Catal. Today. 2012. V. 185. P. 17–24.
- 344. Fonseca N., Lemos F., Laforge S., Magnoux P., Ribeiro R.F. Influence of acidity on the H-Y zeolite performance in n-decane catalytic cracking: evidence of a series/parallel mechanism // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2010. V. 100. P. 249–263.
- 345. Regali F., Liotta L. F., Venezia A. M., Boutonnet M., Järås S. Hydroconversion of nhexadecane on Pt/silica-alumina catalysts: Effect of metal loading and support acidity on bifunctional and hydrogenolytic activity // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 469. P. 328–339.
- 346. Bernauer M., Tabor E., Pashkova V., Kaucký D., Sobalík Z., Wichterlová B., Dedecek J. Proton proximity — New key parameter controlling adsorption, desorption and activity in propene oligomerization over H-ZSM-5 zeolites // J. Catal. 2016. V. 344. P. 157–172.
- 347. Mlinar A. N., Zimmerman P. M., Celik F. E., Head-Gordon M., Bell A.T. Effects of Brønsted-acid site proximity on the oligomerization of propene in H-MFI // J. Catal. 2012. V. 288. P. 65–73.
- Moon S., Chae H.-J., Park M. B. Oligomerization of light olefins over ZSM-5 and beta zeolite catalysts by modifying textural properties // Appl. Catal. A: Gen. 2018. V. 553. P. 15–23.
- 349. Corma A., Martínez C., Doskocil E. Designing MFI-based catalysts with improved catalyst life for $C_3^=$ and $C_5^=$ oligomerization to high-quality liquid fuels // J. Catal. 2013. V. 300. P. 183–196.
- Popov A.G., Pavlov V.S., Ivanova I.I. Effect of crystal size on butenes oligomerization over MFI catalysts // J. Catal. 2016. V. 335. P. 155–164.
- 351. Kim H., Kim D., Park Y.-K. Jeon J.-K.. Synthesis of jet fuel through the oligomerization of butenes on zeolite catalysts // Res. Chem. Intermed. 2018. V. 44. P. 3823–3833.
- 352. Wang X., Hu X., Song C., Lux K.W., Namazian M., Imam T. Oligomerization of Biomass-Derived Light Olefins to Liquid Fuel: Effect of Alkali Treatment on the HZSM-5 Catalyst // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. P. 12046–12055.
- 353. Zhang L., Ke M., Song Z., Liu Y., Shan W., Wang Q., Xia C., Li C., He C. Improvement of the Catalytic Efficiency of Butene Oligomerization Using Alkali Metal Hydroxide-Modified Hierarchical ZSM-5 Catalysts // Catalysts. 2018. V. 8. P. 298–313.

- 354. Toch K., Thybaut J.W., Arribas M.A., Martínez A., Marin G.B. Steering linear 1-alkene, propene or gasoline yields in ethene oligomerization via the interplay between nickel and acid sites // Chem. Eng. Sci. 2017. V. 173. P. 49–59.
- 355. Jan O., Resende F.L.P., Liquid hydrocarbon production via ethylene oligomerization over Ni-Hβ // Fuel Proc. Tech. 2018. V. 179. P. 269–276.
- 356. Hanaoka T., Miyazawa T., Shimura K., Hirata S. Jet fuel synthesis in hydrocracking of Fischer–Tropsch product over Pt-loaded zeolite catalysts prepared using microemulsions // Fuel Proc. Tech. 2015. V. 129. P. 139–146.
- 357. Brosius R., Fletcher J.C.Q. Hydrocracking under Fischer–Tropsch conditions: the effect of CO on the mass transfer resistance by metal clusters // J. Catal. 2014. V. 317. P. 318–325.
- Dry M.E. Fischer–Tropsch Synthesis Industrial. In Encyclopedia of Catalysis. Horvath I.S. ed. 2003. V. 3. P. 347–403.
- Schulz H.F., Weitkamp J.H. Zeolite Catalysts. Hydrocracking and Hydroisomerization of n-Dodecane // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1972. V. 11. P. 46–52.
- 360. Weitkamp J., Ernst S. Factors Influencing the Selectivity of Hydrocracking in Zeolites. / In Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves. Barthomeu D., Derouan E. D., Holderich W., Eds. New York: Plenum Press, 1990. P. 343–354.
- Weitkamp J. Catalytic Hydrocracking—Mechanisms and Versatility of the Process // ChemCatChem. 2012. V. 4. P. 292–306.
- 362. Karthikeyan D., Lingappan N., Sivasankar B., Jabarathinam N. J. Activity and selectivity for hydroisomerisation of n-decane over Ni impregnated Pd/H-mordenite catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 345. P. 18–27.
- 363. Lugstein A., Jentys A., Vinek H. Hydroisomerization and cracking of n-octane and C8 isomers on Ni-containing zeolites // Appl. Catal. A: Gen. 1999. V. 176. P. 119–128.
- 364. Kinger G., Vinek H. n-Nonane hydroconversion on Ni and Pt containing HMFI, HMOR and HBEA // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 218. P. 139–149.
- 365. Seo M., Lee D.-W., Lee K.-Y., Moon D.J. Pt/Al-SBA-15 catalysts for hydrocracking of C₂₁–C₃₄ *n*-paraffin mixture into gasoline and diesel fractions // Fuel. 2015. V. 143. P. 63–71.
- 366. Hodala J.A., Jung J-S., Yang E-H., Hong G.H., Noh Y.S., Moon D.J. Hydrocracking of FT-wax to fuels over non-noble metal catalysts // Fuel. 2016. V. 185. P. 339–347.
- 367. Böhringer W., Kotsiopoulos A., de Boer M., Knottenbelt C., Fletcher J.C.Q. Selective Fischer–Tropsch Wax Hydrocracking — Opportunity for Improvement of Overall Gas-to-Liquids Processing. / In Fischer–Tropsch synthesis, catalysts and catalysis. Davis B.H., Occelli M. eds. Elsevier B.V.: Amsterdam, 2007. V. 163. P. 345–365.

- 368. Gamba S., Pellegrini L.A., Calemma V., Gambaro C. Liquid fuels from Fischer–Tropsch wax hydrocracking: Isomer distribution // Catal. Today. 2010. V. 156. P. 58–64.
- 369. Lee J., Hwang S., Seo J. G., Lee S.-B., Jung J.C., Song I.K. Production of middle distillate through hydrocracking of paraffin wax over Pd/SiO₂–Al₂O₃ catalysts // J. Ind. Eng. Chem. 2010. V. 16. P. 790–794.
- 370. Lee J., Hwang S., Seo J.G., Hong U.G., Jung J.C., Song I.K. Pd catalyst supported on SiO₂– Al₂O₃ xerogel for hydrocracking of paraffin wax to middle distillate // J. Ind. Eng. Chem. 2011. V. 17. P. 310–315.
- 371. Лысенко С.В., Куликов А.Б., Онищенко М.И., Максимов А.Л., Рахманов Е.В., Караханов Э.А. Превращение н-парафинов С₁₉–С₃₈ в компоненты керосиновых и дизельных топлив на Pt-содержащем аморфном алюмосиликате // Вестник Московского университета. Химия. 2015. № 6. С. 409–417.
- 372. Liu Y., Murata K., Okabe K., Inaba M., Takahara I., Hanaoka T., Sakanishi K. Selective Hydrocracking of Fischer–Tropsch Waxes to High-quality Diesel Fuel Over Pt-promoted Polyoxocation-pillared Montmorillonites // Topics in Catalysis. 2009. V. 52. P. 597–608.
- 373. Jiang J., Dong Z., Chen H., Sun J., Yang C., Cao F. The Effect of Additional Zeolites in Amorphous Silica–Alumina Supports on Hydrocracking of Semirefined Paraffinic Wax // Energy & Fuels. 2013. V. 27. P. 1035–1039.
- 374. Bauer F., Ficht K., Bertmer M., Einicke W.-D., Kuchling T., Gläser R. Hydroisomerization of long-chain paraffins over nano-sized bimetallic Pt–Pd/H-beta catalysts // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 4045–4054.
- 375. Mäki-Arvela P., Kakakhel T.A., Azkaar M., Engblom S., Murzin D.Yu. Catalytic Hydroisomerization of Long-Chain Hydrocarbons for the Production of Fuels // Catalysts. 2018. V. 8. P. 534–561.
- 376. Sammoury H., Toufaily J., Cherry K., Pouilloux Y., Hamieh T., Pinard L. Impact of Chain Length on the Catalytic Performance in Hydroisomerization of n-Alkanes Over Commercial and Alkaline Treated *BEA Zeolites // Catal. Lett. 2018. V. 148. P. 3051–3061.
- Rossetti I., Gambaro C., Calemma V. Hydrocracking of long chain linear paraffins // Chem. Eng. J. 2009. V. 154. P. 295–301.
- 378. Jiang J., Yang Ch., Lu Z., Ding J., Li T., Lu Y., Cao F. Characterization and application of a Pt/ZSM-5/SSMF catalyst for hydrocracking of paraffin wax // Catal. Commun. 2015. V. 60. P. 1–4.

- 379. Calemma V., Gambaro C., Parker W.O.Jr., Carbone R., Giardino R., Scorletti P. Middle distillates from hydrocracking of FT waxes: Composition, characteristics and emission properties // Catal. Today. 2010. V. 149. P. 40–46.
- Pölczmann G., Valyon J., Szegedi Á., Mihályi R. M., Hancsók J. Hydroisomerization of Fischer–Tropsch Wax on Pt/AlSBA-15 and Pt/SAPO-11 Catalysts // Top. Catal. 2011. V. 54. P. 1079–1083.
- De Klerk A., Furimsky E. Catalysis in the refining of Fischer–Tropsch syncrude. // Platin. Met. Rev. 2011. V. 55. V. 263–267.
- 382. Šimáček P., Kubička D., Pospíšil M., Rubáš V., Hora L., Šebor G. Fischer–Tropsch product as a co-feed for refinery hydrocracking unit // Fuel. 2013. V. 105. P. 432–439.
- 383. Kang J., Ma W., Keogh R.A., Shafer W.D., Jacobs G., Davis B.H. Hydrocracking and Hydroisomerization of n-Hexadecane, n-Octacosane and Fischer–Tropsch Wax Over a Pt/SiO₂–Al₂O₃ Catalyst // Catal. Lett. 2012. V. 142. P. 1295–1305.
- Hanaoka T., Miyazawa T., Shimura K., Hirata S. Jet fuel synthesis from Fischer–Tropsch product under mild hydrocracking conditions using Pt-loaded catalysts // Chem. Eng. J. 2015.
 V. 263. P. 178–185.
- 385. Ermolaev V.S., Mordkovich V.Z., Solomonik I.G. Influence of capillary condensation on heat and mass transfer in the grain of a Fischer–Tropsch synthesis catalyst // Theor. Found. Chem. Eng. 2010. V. 44. P. 660–664. (Ермолаев В.С., Мордкович В.З., Соломоник И.Г. Исследование влияния капиллярной конденсации на процессы тепломассопереноса в зерне катализатора синтеза Фишера–Тропша // Теор. основы хим. Технологии. 2010. Т. 44. С. 516–520.)
- Aligizaki K.K. Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing Interpretation and Requirements (Modern Concrete Technology). Taylor & Francis, 2005. 432 pp.
- 387. Синева Л.В., Крылова А.Ю., Тараканов Д.А. Побочные реакции синтеза Фишера– Тропшша: реакция водяного газа // Катализ в промышленности. 2006. №3. С. 18–25.
- 388. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И. Сороко В.Е. Технология катализаторов — Л.: Химия, 1989. 272 с.
- 389. Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов М.: Техника, 2004. 400 с.
- 390. Rytter E., Borg Ø., Tsakoumis N.E., Holmen A. Water as key to activity and selectivity in Co Fischer–Tropsch synthesis: γ-alumina based structure-performance relationships // J. Catal. 2018. V. 365. P. 334–343.

- 391. Munirathinam R., Minh D.P., Nzihou A. Effect of the Support and Its Surface Modifications in Cobalt-Based Fischer–Tropsch Synthesis // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57 (48). P. 16137–16161.
- 392. Jacobs G., Das T. K., Zhang Y., Li J., Racoillet G., Davis B.H. Fischer–Tropsch Synthesis: Support, Loading, and Promoter Effects on the Reducibility of Cobalt Catalysts // Appl. Catal. A. 2002. V. 233. P. 263–281.
- 393. Способ получения сорбента на основе термически расширенного графита и сорбент: пат. 2564354 RU. Appl. RU2014126559A; Prior. 01.07.2014; Publ. 27.09.2015.
- 394. Castner D.G., Watson P.R., Chan I.Y. X-ray absorption spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and analytical electron microscopy studies of cobalt catalysts. 2. Hydrogen reduction properties // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 819–828.
- 395. Borg O., Ronning M., Storsater S., van Beek W., Holmen A. Identification of cobalt species during temperature programmed reduction of Fischer–Tropsch catalysts in Fischer–Tropsch // Synthesis, Catalysts and Catalysis / B.H. Davis and M.L. Occelli (Editors). Elsevier B.V. 2007. P. 255–272.
- 396. Lapidus A. L., Krylova A. Y., Kim A. O., Paushkin Y. M. Reaction of CO₂ and H₂ in the presence of Co and Ni catalysts // Russ. Chem. Bull. 1993. V. 42. P. 434–436 (Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Ким А.О., Паушкин Я.М. Взаимодействие CO₂ и H₂ в присутствии Со и Ni катализаторов // Известия РАН. Серия Химическая. 1993. № 3, С. 482–484).
- 397. Хасин А.А. Катализаторы на основе слоистых структур для процессов превращения природного газа в синтетические жидкие топлива. Дисс. ... доктор химических наук. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Новосибирск, 2005.
- 398. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. 172 с.
- 399. Немцов А.А., Пакина М.И., Александрова Ю.В., Власов Е.А., Мякин С.В., Омаров Ш.О. Модифицирование носителей на основе морденита, шабазита и фожазита // Известия СПбГТИ(ТУ). 2015. № 31. С. 25–29.
- 400. Larkin P.J. Infrared and Raman spectroscopy. Principles and spectral interpretation. Elsevier, Amsterdam, 2011. ISBN: 978-0-12-386984-5.
- 401. Xu R., Zeng H.C. Dimensional Control of Cobalt-hydroxide-carbonate Nanorods and Their Thermal Conversion to One-Dimensional Arrays of Co₃O₄ Nanoparticles // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 12643–12649.

Приложение 1. Основные сокращения и условные обозначения

СФТ — синтез Фишера-Тропша.

Синтез-газ — смесь СО и Н2.

XTL — технологии переработки любого углеродсодержащего сырья в жидкие продукты (X-to-liquid).

GTL — газ в жидкость (Gas-to-liquid).

CTL — уголь и другие твердые горючие ископаемые в жидкость (Coal-to-liquid).

BTL — биомасса в жидкость (Biomass-to-liquid).

ММР — молекулярно-массовое распределение.

ШФА — распределение Шульца-Флори-Андерсона.

ТПВ — термопрограммированное восстановление.

СЭМ — сканирующая электронная микроскопия.

ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия.

ТРГ — терморасширенный графит.

БЭТ — Brunauer–Emmet–Teller.

BJH — Barrett–Joyner–Halenda.

ТПД — термопрограммированная десорбция.

λ — коэффициент теплопроводности.

α — вероятность роста цепи.

ТГА — термогравиметрический анализ.

СЖУ — синтетические жидкие углеводороды.

Ксо — конверсия СО.

Ві — выход і-го продукта.

S_i — селективность в образовании і-го продукта.

П — производительность катализатора.

А — удельная активность кобальта.

К_г — конверсия жидких углеводородов в газообразные продукты.

Кол — конверсия олефинов С5+.

Кс19+ — конверсия углеводородов С19+.

ΔСі-Сj — изменение фракционного состава.

ΔC_nH_{2n+2} — изменение доли н-парафинов.

ΔiC_nH_{2n+2} — изменение доли изопарафинов.

ΔC_nH_{2n} — изменение доли олефинов.

Приложение 2. Протоколы испытаний катализаторов в синтезе Фишера–Тропша

				Выход, г	г/м ³				٨	п			Состав С	5+, % мас.			
T, °C	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	S _{СН4} , %	А, МКМОЛЬСО /(ГСо [.] С)	11, Γ _{C5+} /(кг _{кт} · Ч)	C _n H _{2n}	n- C_nH_{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	19	2	3 (2)	33	1	86	5	3,89	34							
180	1000	20	9	3 (0.5)	29	1	72	20	4,13	30							
190	1000	20	11	5 (1)	25	1	64	25	4,10	26							
200	1000	26	16	6(1)	31	2	60	27	5,33	32							
210	1000	35	24	10 (2)	39	3	55	30	7,15	40							
220	1000	52	36	15 (2)	55	10	53	30	10,37	55							
225	1000	64	39	17 (2)	70	20	55	27	12,63	70	6	89	5	46	47	7	0,85
228	2000	64	41	26 (4)	59	21	46	29	25,75	120	6	81	13	58	32	10	0,81
231	3000	68	51	28 (5)	50	39	37	33	41,18	154	8	78	14	59	32	9	0,81

Протокол 1. **12R** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, і	г/м ³				٨	п			Состав С	5+, % мас.			
T, °C	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	S _{СН4} , %	А, МКМОЛЬСО /(ГСо [.] С)	11, Γ _{C5+} /(кг _{кт} · Ч)	C _n H _{2n}	n- C_nH_{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	11	2	2 (1)	19	0,3	84	7	2,40	20							
180	1000	20	7	3 (1)	31	0,5	76	15	4,26	33							
190	1000	25	10	5 (1)	36	0,6	73	17	5,23	39							
200	1000	44	14	8 (2)	65	2	75	14	9,16	69							
210	1000	63	21	12 (3)	93	7	74	15	13,09	98							
215	1000	64	22	13 (3)	92	10	72	15	13,15	96							
220	1000	66	24	14 (3)	93	12	71	16	13,47	96	25	42	33	66	31	3	0,79
233	2000	59	28	20 (6)	69	14	59	21	24,45	145	34	32	34	70	28	2	0,77
242	3000	49	31	25 (7)	38	26	39	28	30,59	120	41	27	32	81	19	0	0,69

Протокол 2. **12RHB** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, г	г/м ³				٨	п			Состав С	5+, % мас.			
T, °C	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Scн4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГСо·С)	гг, г _{С5+} /(кг _{кт} · ч)	C _n H _{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	2	0,5	0,2	3	0	85	11	0,59	5							
180	1000	14	2	2 (1)	25	0,2	87	7	4,26	37							
190	1000	25	3	3 (2)	44	0,5	88	6	7,32	65							
200	1000	20	10	3 (0,5)	27	0,5	69	22	5,72	40							
210	1000	20	12	4 (1)	26	1	63	27	5,91	38							
220	1000	33	22	8 (1)	39	2	58	29	9,62	57							
230	1000	51	35	13 (2)	58	7	56	30	14,94	85							
235	1000	69	42	17 (2)	80	18	58	27	20,12	117							
238	1000	78	44	18 (2)	89	32	57	25	22,92	132	3	88	9	48	42	10	0,83
246	2000	76	48	20 (3)	83	28	54	27	45,01	246	6	84	10	51	38	11	0,82
249	3000	68	46	21 (4)	69	24	50	29	59,79	304	10	80	10	55	36	9	0,80
252	4000	64	40	22 (5)	62	24	48	30	76,25	373	12	78	10	58	34	8	0,80
255	5000	62	44	22 (6)	57	24	46	31	91,55	426	17	73	10	60	34	6	0,78
258	6000	53	37	21 (8)	48	18	45	30	96,76	440	20	70	10	62	33	5	0,77

Протокол 3. **12Вч** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, г	г/м ³				٨	п			Состав С	5+, % мас.			
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Scн4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГС0 [.] С)	$ \begin{array}{c} \Pi, \\ \Gamma_{C5+}/(K\Gamma_{KT} \cdot \\ \Psi) \end{array} $	C _n H _{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	11	2	3 (2)	16	0,5	76	8	3,47	27							
180	1000	31	6	9 (4)	46	1	77	8	9,74	75							
190	1000	27	13	9 (2)	31	1	61	22	8,20	50							
200	1000	25	15	9 (1)	27	1	55	26	7,74	43							
210	1000	31	22	12 (1)	29	2	48	32	9,71	47							
220	1000	52	30	22 (2)	53	6	52	26	16,29	86							
225	1000	68	30	26 (2)	78	13	59	20	21,90	130							
228	1000	75	31	28 (2)	86	18	59	19	24,16	144	9	61	30	61	36	3	0,76
234	2000	79	30	32 (5)	92	14	60	17	49,12	295	24	52	24	70	28	2	0,75
237	3000	72	29	34 (8)	78	10	56	18	70,59	396	32	46	22	75	23	2	0,75
243	4000	64	27	33 (11)	66	6	53	19	77,70	415	37	44	19	78	21	1	0,74
246	5000	44	22	28 (11)	39	4	44	23	69,60	312	40	43	17	79	20	1	0,74

Протокол 4. **12Еч** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, г	г∕м³				٨	п			Состав С	5+, % мас.			
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Scн4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГС0 [.] С)	11, ΓC5+/(КГ _{КТ} · Ч)	C _n H _{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	18	2	3 (2)	30	0	86	6	3,03	26							
180	1000	23	11	5 (1)	31	0,3	68	21	3,89	27							
190	1000	29	18	6(1)	34	1	61	28	4,81	30							
200	1000	38	29	10(1)	38	1	52	35	6,38	33							
210	1000	56	46	15 (1)	51	6	47	38	9,35	44							
215	1000	64	45	17 (1)	62	14	51	32	10,50	54							
220	1000	81	56	23 (1)	69	52	44	32	13,44	60							
218	1000	68	42	18 (1)	71	15	55	28	11,25	62	2	90	8	56	36	8	0,80
221	2000	67	41	22 (2)	67	12	52	28	22,18	117	2	88	10	52	38	10	0,82
225	3000	61	40	23 (2)	57	10	48	30	30,89	151	2	86	12	52	39	9	0,83
228	4000	57	41	24 (3)	52	10	46	31	40,16	184	5	84	11	55	37	8	0,83
233	5000	64	48	27 (4)	55	16	43	33	55,65	242	5	82	13	58	35	7	0,81
236	6000	63	50	27 (4)	50	18	40	35	66,28	266	6	80	14	58	33	9	0,81

Протокол 5. **12Всф** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, г	√м ³				۸	п			Состав С	5+, % мас.			
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Scн4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГС0 [.] С)	гг, г _{С5+} /(кг _{кт} · ч)	C _n H _{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	6	1	3 (1)	8	0,5	70	8	1,87	13							
180	1000	11	2	4 (2)	15	0,5	71	9	3,39	24							
190	1000	21	4	7 (4)	30	1	74	9	6,16	46							
200	1000	36	15	12 (2)	44	2	64	19	10,34	67							
210	1000	46	29	18 (1)	46	4	51	28	13,56	70							
220	1000	60	34	25 (2)	62	11	52	25	18,01	95							
225	1000	77	34	27 (2)	87	28	57	20	22,78	132							
228	1000	80	33	28 (2)	92	32	58	18	24,25	143	10	58	32	62	35	3	0,75
231	2000	85	32	30 (4)	104	22	62	17	50,14	313	25	48	27	66	32	2	0,76
234	3000	77	29	40 (11)	84	11	56	17	68,96	384	35	42	23	76	23	1	0,73
237	4000	70	29	35 (10)	76	7	55	18	83,81	466	37	43	20	80	19	1	0,73
240	5000	69	36	37 (10)	65	11	48	23	101,63	493	37	44	19	80	19	1	0,72
243	6000	59	36	40 (13)	43	9	37	27	104,88	390	39	42	19	86	14	0	0,68

Протокол 6. **12Еч-сф** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, г	у/м ³				۸	п			Состав С	5+, % мас.			
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	К _{СО} , %	CH ₄	С ₂ -С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГСо [.] С)	$ \begin{array}{c} \Gamma_{\rm C5+/}({\rm K}\Gamma_{\rm KT} \cdot {\rm Y}) \\ {\rm Y} \end{array} $	C _n H _{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	14	3	4 (2)	21	0,5	77	9	4,13	32							
180	1000	27	6	6 (3)	44	0,7	80	9	8,34	68							
190	1000	27	11	6(1)	38	1	72	17	8,07	58							
200	1000	29	18	7 (1)	34	1	59	28	8,60	51							
210	1000	36	27	11 (1)	37	2	51	33	10,91	57							
220	1000	43	32	16 (2)	40	5	47	33	12,87	61							
230	1000	56	42	19 (1)	53	12	47	33	17,09	82							
235	1000	67	49	22 (1)	61	25	46	32	20,14	93							
237	1000	74	49	25 (1)	69	37	47	29	22,56	106	6	76	18	62	33	5	0,77
240	2000	80	50	30 (3)	75	35	48	27	48,23	232	14	69	17	69	26	5	0,76
243	3000	73	44	30 (6)	70	22	49	27	65,55	322	24	61	15	71	26	3	0,76
246	4000	62	38	28 (7)	60	14	48	27	75,10	363	29	60	11	74	23	3	0,74
249	5000	60	37	27 (8)	58	11	48	27	91,23	446	33	57	10	74	23	3	0,75
252	6000	52	35	25 (10)	45	8	44	30	93,68	412	40	51	9	77	21	2	0,73

Протокол 7. **12Еч-сфНУ** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, г/м ³					٨	п			Состав С	5+, % мас.			
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO_2	Sc5+, %	Scн4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГСо [.] С)	гг, г _{С5+} /(кг _{кт} · ч)	C _n H _{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	5	1	1 (0,6)	7	1	79	8	1,49	12							
180	1000	10	2	2 (1)	14	1	77	10	3,03	23							
190	1000	22	4	5 (2)	34	1	79	9	6,96	55							
200	1000	34	12	8 (2)	47	2	72	16	10,95	79							
210	1000	42	27	12(1)	46	4	56	28	13,70	78							
220	1000	59	37	18 (1)	62	12	53	28	19,13	103							
225	1000	87	43	24 (1)	93	53	55	22	28,12	155							
225	1000	86	36	20 (1)	103	45	61	19	27,59	170	17	45	38	67	30	3	0,78
228	2000	84	37	22 (3)	104	26	63	20	54,02	341	36	36	28	82	16	2	0,76
231	3000	75	34	24 (5)	92	13	62	20	72,82	453	43	31	26	85	13	2	0,76
234	4000	58	26	22 (6)	69	5	60	20	75,03	454	45	30	25	81	17	2	0,76
237	5000	50	25	20(6)	56	5	56	22	81,39	462	46	30	24	85	14	1	0,76

Протокол 8. **12Еч-сфНZSM5** (СО/Н₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

		O с Ксо Са-Са (из						٨	п			Состав С	5+, % мас.				
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ -С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГСо·С)	ГГ, ГС5+/(КГ _{КТ} · Ч)	C _n H _{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	5	1	1 (0,6)	8	1	77	9	1,55	12							
180	1000	11	2	2 (1)	17	1	79	9	3,24	26							
190	1000	27	5	5 (3)	43	1	82	8	7,96	66							
200	1000	29	16	6(1)	36	2	63	25	8,88	57							
210	1000	34	26	9 (1)	34	3	51	34	10,44	54							
220	1000	44	35	13 (1)	41	6	48	36	13,34	64							
230	1000	69	48	25 (5)	62	25	46	31	20,99	96	9	69	22	66	29	5	0,75
238	2000	85	53	31 (4)	77	46	46	28	51,16	237	18	62	20	75	21	4	0,72
238	3000	74	46	31 (7)	69	22	47	28	66,93	320	30	53	17	81	17	2	0,72
241	4000	59	38	29 (9)	53	11	45	28	72,22	327	34	51	15	81	17	2	0,72
244	5000	48	33	24 (8)	40	8	42	30	73,04	313	36	49	15	80	18	2	0,72

Протокол 9. **12Еч-сфНМог** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, г	у/м ³				۸	п			Состав С	5+, % мас.			
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГС0 [.] С)	гг, г _{С5+} /(кг _{кт} · ч)	C _n H _{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	14	2	3 (2)	22	0,5	80	9	3,87	31							
180	1000	24	8	5 (2)	36	0,8	74	15	6,81	51							
190	1000	26	15	5 (1)	34	1	65	24	7,45	49							
200	1000	36	23	8 (1)	43	2	60	28	10,26	62							
210	1000	49	32	13 (1)	54	6	56	29	13,95	79							
215	1000	57	37	15 (1)	62	10	55	29	16,10	89							
218	1000	59	36	16(1)	65	14	56	27	16,60	94	5	84	11	56	39	5	0,81
221	2000	82	36	21 (3)	101	29	62	20	45,58	287	20	61	19	71	25	4	0,74
224	3000	81	43	25 (4)	86	25	56	24	65,32	365	24	58	18	73	23	4	0,74
227	4000	62	32	22 (5)	68	9	57	23	67,71	387	29	52	19	77	21	2	0,73
230	5000	63	39	19 (4)	63	19	52	28	84,84	447	31	52	17	72	25	3	0,76
233	6000	49	25	16 (5)	55	4	58	24	79,68	469	31	53	16	67	29	4	0,79

Протокол 10. **11Ач-10** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, і	M^3				٨	п		Co	став С ₅₊ , %	мас.			
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ -С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	А, МКМОЛЬС 0/(ГС0 [•] С)	П, Γ _{C5+} /(КГ _{кт} ·ч)	C_nH_{2n}	n-C _n H _{2n+2}	i-C _n H _{2n+2}	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	7	2	1,4 (0,6)	10	0,4	78	11	1,55	12							
180	1000	22	5	4 (2)	36	0,4	81	9	5,11	42							
190	1000	29	14	6(1)	39	1	69	21	6,67	46							
200	1000	31	18	7 (1)	38	1	62	27	7,06	44							
210	1000	43	26	11 (1)	50	4	59	27	9,78	58							
220	1000	59	34	15 (1)	69	10	59	26	13,24	79							
225	1000	80	43	22 (2)	82	54	52	24	17,83	94							
223	1000	79	33	19 (1)	95	47	60	18	17,88	109	17	55	28	71	26	3	0,72
226	2000	85	38	22 (4)	104	30	62	20	38,59	241	27	43	30	76	22	2	0,73
229	3000	77	36	23 (5)	94	14	62	21	52,56	328	33	41	26	78	20	2	0,70
232	4000	70	33	21 (5)	86	9	62	21	62,79	396	36	36	28	78	21	1	0,71
238	5000	58	29	19 (5)	69	5	60	22	66,58	405	40	38	22	78	22	0	0,72
241	6000	62	40	20 (5)	63	15	51	29	84,78	439	39	38	23	77	22	1	0,71

Протокол 11. **11Ач, скорость экструзии 0,59 мм/с** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), P = 2 МПа)

				Выход, і	г/м ³				٨	п			Состав С	5+, % мас.			
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГС0 [.] С)	11, ΓC5+/(КГ _{КТ} · Ч)	C _n H _{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	17	4	3 (1,5)	27	0,2	82	9	3,95	32							
180	1000	25	10	5 (1)	37	0,3	74	17	5,93	44							
190	1000	28	14	5 (0,6)	38	0,4	69	23	6,62	46							
200	1000	40	21	8 (0,6)	53	1,3	67	24	9,49	64							
210	1000	51	28	11 (1)	64	3	64	25	11,92	76							
220	1000	62	34	15 (1)	76	7	62	24	14,62	92							
225	1000	84	52	22 (2)	84	46	51	28	19,89	102							
223	1000	83	44	23 (1)	88	50	54	23	19,81	107	7	69	24	60	33	7	0,81
226	2000	85	40	23 (4)	104	23	62	21	40,54	253	16	58	26	68	26	6	0,78
229	3000	69	29	19 (5)	91	6	67	19	49,36	331	25	48	27	71	25	4	0,76
234	4000	68	30	19 (5)	88	6	65	20	65,42	430	31	41	28	74	25	1	0,72
238	5000	64	32	20 (5)	77	7	61	22	75,93	466	36	38	36	76	23	1	0,72
241	6000	56	29	18 (5)	67	5	60	23	81,07	491	39	37	24	76	23	1	0,71

Протокол 12. **11Ач, скорость экструзии 1,64 мм/с** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), P = 2 МПа)

				Выход	, г/м ³							Co	став С ₅₊ , %	б мас.			
T, °C	О.с., ч ⁻¹	К _{СО} , %	CH4	С ₂ -С ₄ (из них алкено в)	C ₅₊	CO ₂	S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	А, мкмольс ₀ /(г _{со} ·с)	П, г _{С5+} /(кг _{кт} ·ч)	C _n H _{2n}	n-C _n H _{2n+2}	i-C _n H _{2n+2}	C5-C10	C11-C18	C19+	α*
170	1000	14	3	2 (1)	22	0,2	83	9	3,18	27							
180	1000	30	9	5 (1,5)	46	0,4	79	13	6,97	55							
190	1000	27	15	5 (0,6)	35	0,6	66	24	6,12	41							
200	1000	37	22	8 (0,6)	45	1,6	62	27	8,32	52							
210	1000	49	29	11 (1)	58	4	61	27	11,16	68							
220	1000	63	37	15 (1)	72	13	58	26	14,37	85							
225	1000	88	55	23 (2)	77	75	45	28	19,97	90							
223	1000	88	45	20 (1)	91	68	53	23	19,94	107	5	71	24	61	31	8	0,80
226	2000	92	46	22 (2)	103	48	57	22	41,90	242	12	60	28	68	28	4	0,78
229	3000	87	47	23 (4)	97	26	58	24	59,46	345	22	48	30	74	22	4	0,74
232	4000	78	47	24 (5)	82	17	54	27	71,79	391	28	42	30	80	18	2	0,71
235	5000	62	35	22 (5)	67	6	56	25	70,48	397	34	36	29	82	17	1	0,67
240	6000	61	39	23 (6)	60	7	51	29	83,51	426	38	36	26	85	15	0	0,65

Протокол 13. **11Ач, скорость экструзии 2,36 мм/с** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), P = 2 МПа)

			Выход, г/м ³						٨	п	Состав С ₅₊ , % мас,							
T, °C	О,с,, ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	А, мкмоль/ (г _{Со} ·с)	11, Γ _{C5+} /(КГ _{кт} · Ч)	C _n H _{2n}	$n-C_nH_{2n+2}$	i-C _n H _{2n+2}	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	α*	
170	1000	16	3	3 (1,3)	25	0,2	80	10	3,56	29								
180	1000	29	11	6 (2)	42	0,4	73	17	6,58	49								
190	1000	29	16	6 (0,7)	37	0,6	66	24	6,63	44								
200	1000	39	22	10 (3,5)	47	1,4	61	25	8,96	55								
210	1000	50	29	11 (1)	61	4	62	26	11,33	71								
220	1000	65	36	16(1)	79	10	61	24	15,02	93								
225	1000	85	47	24 (2)	89	47	53	25	19,62	105								
223	1000	81	36	21 (1)	94	45	59	20	18,75	111	14	57	29	68	28	4	0,74	
226	2000	87	39	22 (3)	109	26	63	20	40,35	257	25	44	31	75	23	2	0,71	
229	3000	72	31	19 (5)	95	9	66	19	50,38	337	32	41	27	78	21	1	0,70	
234	4000	71	33	19 (5)	91	8	65	20	66,12	431	38	36	26	78	21	1	0,70	
238	5000	66	36	20 (5)	77	10	59	24	76,69	455	39	35	26	79	20	1	0,70	
241	6000	50	27	17 (5)	56	5	57	24	69,36	397	38	36	26	81	19	0	0,70	

Протокол 14. **11Ач, скорость экструзии 2,94 мм/с** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), P = 2 МПа)

				Выход, г/м ³					٨	п	Состав С ₅₊ , % мас.						
T, °C	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	л, мкмоль _{со} /(г _{со} ·с)	гг, г _{С5+} /(кг _{кт} · ч)	C _n H _{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	14	3	3 (1)	22	0,3	81	9	3,44	28							
180	1000	28	9	4 (1,5)	41	0,6	77	15	6,66	52							
190	1000	24	14	5 (0,6)	28	0,6	62	27	5,64	35							
200	1000	34	22	7 (1)	37	2	58	30	8,03	47							
210	1000	46	31	12 (1)	48	4	55	31	10,93	60							
220	1000	75	50	21 (1)	70	36	48	30	18,19	89							
217	1000	70	29	16 (2)	88	18	65	19	16,88	111	8	67	25	58	35	7	0,78
220	2000	87	44	23 (3)	94	36	57	23	42,05	240	17	57	26	69	27	4	0,77
225	3000	76	35	26 (4)	86	14	59	21	54,80	324	31	46	23	76	22	2	0,73
228	4000	63	28	19 (5)	75	6	62	21	59,94	376	41	39	20	91	9	0	0,59
233	5000	63	36	22 (6)	66	6	55	26	75,94	420	38	39	23	79	20	1	0,69
236	6000	59	35	21 (5)	61	5	54	27	85,53	465	39	41	20	79	21	0	0,70

Протокол 15. **11Ач-20** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, г	г/м ³		S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	٨	п		Состав С ₅₊ , % мас.					
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂			А, МКМОЛЬСО /(ГСо·С)	гг, г _{С5+} /(кг _{кт} ∙ ч)	C _n H _{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	11	2	2 (1)	18	1	84	6	2,45	21							
180	1000	19	3	3 (1)	31	1	85	7	4,20	36							
190	1000	28	11	5 (1)	40	1	73	18	6,15	45							
200	1000	28	15	6(1)	36	2	66	24	6,11	40							
210	1000	38	21	8 (1)	45	3	62	25	7,94	50							
220	1000	56	30	13 (1)	66	7	62	24	11,54	72							
225	1000	70	32	16(1)	86	18	64	21	14,78	95							
228	1000	80	32	18 (1)	97	37	63	18	17,20	109	12	60	28	68	30	2	0,75
231	2000	86	32	17 (2)	112	23	68	17	36,78	253	24	45	31	76	23	1	0,70
234	3000	76	29	18 (4)	99	11	68	18	48,25	331	32	38	30	79	21	0	0,69
237	4000	64	27	17 (5)	81	6	66	19	54,61	363	36	33	31	84	16	0	0,65
240	5000	62	27	17 (5)	77	5	65	20	66,76	436	36	36	28	78	22	0	0,67
243	6000	57	28	18 (5)	70	7	61	22	75,82	469	40	36	24	77	22	1	0,70

Протокол 16. **11Ач-30** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)
				Выход, г	г/м ³				۸	п			Состав С	5+, % мас.			
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Scн4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГС0 [.] С)	11, Γ _{C5+} /(КГ _{кт} · Ч)	C_nH_{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	15	3	2 (1)	24	0,2	84	8	3,89	33							
180	1000	29	10	5 (1,5)	44	0,4	77	15	7,61	59							
190	1000	25	13	4 (0,5)	34	0,5	69	22	6,65	46							
200	1000	34	18	7 (0,6)	45	1	66	24	9,02	60							
210	1000	44	24	10(1)	56	3	64	24	11,59	75							
220	1000	56	30	13 (1)	71	6	63	23	14,84	95							
225	1000	77	45	20 (2)	83	39	54	25	20,42	112							
223	1000	84	41	21 (2)	93	52	56	22	21,87	124	10	58	32	64	31	5	0,78
225	2000	85	36	21 (4)	108	26	64	19	43,78	284	23	46	31	73	24	3	0,74
228	3000	72	30	18 (5)	97	9	68	18	56,65	386	33	40	27	75	23	2	0,73
233	4000	68	29	18 (5)	90	6	67	19	70,43	477	38	37	25	77	22	1	0,71
237	5000	57	26	18 (5)	72	6	64	20	74,41	477	38	35	27	77	22	1	0,71
242	6000	53	28	17 (5)	63	6	60	23	83,27	503	40	34	26	79	20	1	0,72

Протокол 17. **11Ач-30-П1** (СО/Н₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, г	у/м ³				۸	п			Состав С	5+, % мас.			
T, °C	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	S _{C5+} , %	S _{CH4} , %	А, МКМОЛЬ _{СО} /(Г _{Со} ·с)	11, ГС5+/(КГ _{КТ} · Ч)	C_nH_{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	18	3	3 (2)	29	0,2	83	8	4,24	36							
180	1000	28	9	5 (2)	41	0,4	76	15	6,59	51							
190	1000	28	15	5 (0,6)	36	0,7	66	25	6,46	43							
200	1000	38	23	8 (0,8)	61	2	61	27	8,71	54							
210	1000	52	30	12 (1)	62	5	61	26	12,18	75							
220	1000	67	37	16(1)	78	18	59	24	15,64	93	6	78	16	50	42	8	0,80
223	2000	94	45	21 (2)	107	51	59	21	43,35	256	18	51	31	74	24	2	0,74
226	3000	88	45	23 (4)	100	31	59	23	61,40	362	29	43	28	85	14	1	0,67
229	4000	76	37	22 (5)	90	10	62	22	70,73	438	34	37	29	81	18	1	0,68
232	5000	71	41	22 (5)	77	12	56	26	83,28	472	39	36	25	83	17	0	0,69
235	6000	69	45	21 (5)	70	15	52	29	96,47	509	40	35	28	82	18	0	0,68

Протокол 18. **11Ач-30-Ч1** (СО/Н₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

* — Вероятность роста цепи, рассчитанная по уравнению Флори для углеводородов C_8-C_{16}

				Выход, г	г/м ³				٨	п			Состав С	5+, % мас.			
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO_2	Sc5+, %	Sch4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГСо [.] С)	11, Γ _{C5+} /(КГ _{кт} · Ч)	C_nH_{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	11	3	2 (1)	17	0,2	79	11	3,02	24							
180	1000	32	6	6 (3)	52	0,4	82	9	8,96	74							
190	1000	29	15	5 (0,6)	39	0,6	69	23	8,09	56							
200	1000	36	20	7 (0,7)	46	1	65	25	10,22	67							
210	1000	46	24	10(1)	58	2	65	24	12,93	85							
220	1000	60	32	13 (1)	77	7	64	23	17,07	111							
223	1000	65	32	14 (1)	83	11	65	22	18,06	118	7	80	13	54	39	7	0,82
226	2000	88	40	20 (3)	110	33	63	20	49,79	318	17	56	27	66	28	6	0,78
229	3000	76	34	19 (4)	98	14	65	20	64,28	424	28	45	27	76	22	2	0,75
232	4000	74	35	19 (5)	93	13	64	21	83,30	534	37	38	25	76	22	2	0,72
237	5000	69	33	18 (5)	89	9	65	21	97,19	634	39	36	25	77	22	1	0,72
243	6000	60	33	20(6)	69	7	58	24	101,32	595	40	37	23	76	23	1	0,72

Протокол 19. **11Ач-30-Ч2** (СО/Н₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, і	г/м ³				۸	п			Состав С	5+, % мас.			
T, °C	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГСо [.] С)	гг, г _{С5+} /(кг _{кт} · ч)	C_nH_{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	10	2	2 (1)	16	1	78	9	2,33	18							
180	1000	30	5	5 (3)	49	1	83	8	6,87	57							
190	1000	29	14	5 (1)	39	1	69	22	6,72	47							
200	1000	41	21	8 (1)	53	2	66	23	9,76	65							
210	1000	50	27	11 (1)	63	5	64	24	11,92	76							
220	1000	64	36	15 (1)	78	14	61	24	15,36	94							
225	1000	83	37	18 (1)	96	60	58	20	20,10	118	10	62	28	66	30	4	0,78
228	2000	84	35	19 (3)	110	31	66	18	40,38	267	21	51	28	72	26	2	0,76
234	3000	81	34	19 (4)	108	17	67	18	58,09	391	35	38	27	76	23	1	0,71
237	4000	74	32	20 (5)	97	11	66	19	70,61	468	39	38	23	79	21	0	0,69
240	5000	66	31	21 (6)	82	9	62	20	78,76	494	40	37	24	83	17	0	0,67
243	6000	58	30	23 (6)	66	7	57	23	83,36	476	31	34	25	83	17	0	0,65

Протокол 20. **11Ач-30-10** (СО/Н₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, г	г/м ³				٨	п			Состав С	5+, % мас.			
T, °C	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Scн4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГСо·С)	гг, г _{С5+} /(кг _{кт} · ч)	C _n H _{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	9	2	2 (1)	14	1	79	9	2,09	17							
180	1000	25	4	5 (2)	42	1	83	8	5,90	49							
190	1000	27	12	5 (1)	37	1	70	20	6,25	44							
200	1000	34	19	7 (1)	44	2	64	24	8,10	53							
210	1000	42	24	10(1)	52	4	62	26	9,92	62							
220	1000	58	33	14 (1)	70	10	60	25	13,77	84							
225	1000	71	36	17 (1)	88	24	62	22	16,93	105							
228	1000	87	32	17 (1)	112	52	65	16	20,60	135	19	54	27	71	28	1	0,71
234	2000	88	34	18 (4)	120	28	68	17	41,54	286	36	39	25	78	21	1	0,71
237	3000	78	32	19 (5)	105	13	67	18	55,26	376	40	37	24	79	21	0	0,70
240	4000	74	35	22 (6)	93	13	62	21	69,99	441	41	36	24	81	19	0	0,69
243	5000	75	44	24 (6)	81	22	54	26	87,97	481	42	34	24	85	15	0	0,66

Протокол 21. **11Ач-30-25** (СО/Н₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, г	г/м ³				٨	п			Состав С	5+, % мас.			
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Scн4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГСо [.] С)	11, ΓC5+/(КГ _{КТ} · Ч)	C _n H _{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	10	2	2 (1)	16	0,5	80	9	1,56	13							
180	1000	13	5	3 (1)	18	0,5	72	16	1,94	14							
190	1000	21	10	5 (1)	28	0,6	66	22	3,22	21							
200	1000	28	17	7 (1)	34	1	61	27	4,26	26							
210	1000	38	24	10(1)	43	2	58	28	5,79	34							
220	1000	66	36	17 (1)	77	14	59	24	10,04	60							
225	1000	82	35	15 (2)	104	42	64	19	12,32	80	16	55	29	70	28	2	0,71
228	2000	86	39	21 (3)	107	28	63	20	25,82	164	25	44	31	75	24	1	0,72
231	3000	77	35	20 (5)	97	12	64	20	34,73	225	31	39	30	77	22	1	0,72
237	4000	68	35	20 (5)	81	8	61	23	40,80	250	38	41	21	86	14	0	0,69
240	5000	60	31	19 (6)	69	6	59	24	45,61	271	36	42	22	82	18	0	0,71
243	6000	55	31	19 (6)	62	5	57	25	50,66	289	38	38	24	81	19	0	0,70

Протокол 22. **11Асф-30** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, г	M^3				۸	п			Состав С	5+, % мас.			
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГСо [.] С)	11, ΓC5+/(КГ _{КТ} · Ч)	C_nH_{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	10	2	2 (1)	15	0.2	78	10	2,07	16							
180	1000	28	6	5 (2)	45	0.4	82	10	5,96	49							
190	1000	24	13	5 (1)	32	0.6	67	24	5,17	35							
200	1000	32	19	7 (1)	38	1	62	27	6,76	42							
210	1000	44	26	10(1)	53	2	62	26	9,21	57							
220	1000	50	27	13 (2)	70	6	65	24	17,82	75							
225	1000	59	26	13 (1)	78	8	67	20	12.34	83							
230	1000	64	34	16(1)	77	15	61	23	13.34	82	7	73	20	55	39	7	0,80
233	2000	89	44	23 (3)	103	35	59	22	36,25	215	15	56	29	70	26	4	0,77
235	3000	82	42	23 (4)	96	19	60	23	50,34	302	27	43	31	79	19	2	0,72
238	4000	71	35	21 (5)	85	9	61	22	58,83	363	33	39	28	83	16	1	0,69
244	5000	60	33	18 (5)	69	7	59	24	63,50	376	37	37	26	81	19	0	0,70
249	6000	51	31	19 (5)	52	6	53	27	63,64	339	38	39	23	79	20	1	0,71

Протокол 23. **11Ач-30-10у** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, г	у/м ³				٨	п			Состав С	5+, % мас.			
T, °C	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	S _{CH4} , %	А, МКМОЛЬСО /(ГСо·С)	11, Γ _{C5+} /(КГ _{КТ} · Ч)	C_nH_{2n}	n- C_nH_{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	13	2	2 (1)	20	0.2	82	8	2,93	24							
180	1000	20	6	5 (2)	28	0.3	73	15	4,60	34							
190	1000	31	13	8 (2)	42	0.7	69	19	7,32	51							
200	1000	42	23	10(1)	51	2	63	24	9,86	62							
210	1000	50	30	13 (1)	58	5	59	27	11,73	70							
218	1000	82	34	19 (1)	99	44	62	19	19,08	119	15	61	24	67	30	3	0,73
221	2000	87	36	20 (3)	110	27	65	19	40,14	263	32	42	26	72	26	2	0,75
223	3000	77	33	20 (5)	97	13	65	20	52,95	346	38	38	24	80	19	1	0,71
228	4000	68	33	20 (6)	82	8	62	22	62,06	386	39	35	26	81	18	1	0,70
233	5000	62	33	20(6)	71	7	58	24	71,51	419	43	35	22	84	16	0	0,69
238	6000	63	37	22 (6)	66	8	54	27	86,24	469	43	32	26	83	17	0	0,67

Протокол 24. **11Ач-30-10**л (СО/Н₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, г	Γ/M^3				۸	п			Состав С	5+, % мас.			
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Scн4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГСо [.] С)	11, ΓC5+/(КГ _{КТ} · Ч)	C _n H _{2n}	n- C _n H _{2n+2}	i- C _n H _{2n+2}	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	15	3	2 (1)	24	0.2	84	8	3,49	29							
180	1000	38	8	6 (2)	62	0.8	83	9	9,05	75							
190	1000	25	15	4 (0)	31	0.6	64	27	5,93	38							
200	1000	34	22	7 (0,4)	40	1	60	29	8,03	49							
210	1000	43	27	10 (0,8)	51	2	60	28	10,21	61							
220	1000	59	37	15 (1)	67	9	58	28	14,05	82							
223	1000	76	48	20 (2)	74	43	50	28	18,09	91							
223	1000	84	40	20 (1)	92	64	55	21	20,12	112	14	56	30	68	28	4	0,73
223	2000	89	38	21 (3)	108	40	62	19	42,33	265	25	47	28	76	22	2	0,72
223	3000	73	32	21 (5)	90	16	63	20	51,84	328	33	40	27	75	23	2	0,71
230	4000	68	31	21 (5)	84	10	62	20	64,61	405	38	37	25	78	21	1	0,71
235	5000	60	31	23 (6)	66	9	56	23	70,96	400	39	35	26	79	20	1	0,70
240	6000	49	29	20 (6)	48	9	50	26	69,48	351	40	34	26	78	21	1	0,70

Протокол 25. **11Ач-30-10щ** (СО/Н₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, 1	г/м ³				^	п		С	остав С ₅₊ , 9	% мас.			
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ -С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	А, мкмоль _{СО} / (г _{Со} ·с)	П, ΓС5+/(КГ _{КТ} · Ч)	C _n H _{2n}	n-C _n H _{2n+2}	i-C _n H _{2n+2}	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	11	2	2 (0,2)	18	0,2	84	7	2,81	24							
180	1000	31	9	6 (2)	46	0,7	78	13	7,86	61							
190	1000	29	15	7 (2)	37	1	65	22	7,54	49							
200	1000	36	22	9 (1)	40	2	58	28	9,13	53							
210	1000	49	32	13 (1)	53	6	56	29	12,39	69							
215	1000	66	40	17 (1)	71	20	55	27	17,04	95							
216	1000	76	36	20 (1)	84	42	57	21	19,56	112	13	60	27	68	28	4	0,74
218	2000	90	40	21 (3)	107	45	61	20	46,86	287	25	45	30	75	23	2	0,71
218	3000	83	38	22 (4)	100	25	62	20	64,63	403	32	42	26	78	20	2	0,71
220	4000	71	34	21 (5)	85	14	61	21	71,96	444	35	42	23	76	22	2	0,74
221	5000	62	28	20 (6)	75	6	62	20	78,20	492	39	40	21	77	22	1	0,73
225	6000	56	26	18 (6)	67	5	62	21	83,76	519	40	40	20	74	24	2	0,73

Протокол 26. **S1No1** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, 1	г/м ³				^	п		С	остав С ₅₊ ,	% мас.			
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	А, мкмоль _{СО} / (Г _{Со} ·с)	гг, г _{C5+} /(кг _{кт} · ч)	C_nH_{2n}	n-C _n H _{2n+2}	i-C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	8	2	2 (1)	13	0,2	79	10	2,26	18							
180	1000	24	7	4 (1,5)	38	0,4	79	12	6,39	51							
190	1000	22	12	4 (0,6)	27	0,6	64	26	5,65	36							
200	1000	28	18	6 (0,6)	33	1	59	29	7,57	45							
210	1000	38	26	10(1)	42	3	56	30	10,21	58							
220	1000	74	42	18 (2)	80	36	55	26	19,48	107							
220	1000	84	41	22 (2)	87	64	53	22	21,98	118	16	56	28	72	25	3	0,75
220	2000	84	36	19 (4)	106	31	64	19	44,00	285	34	43	23	83	15	2	0,73
223	3000	71	29	19 (5)	91	13	66	18	56,75	375	38	40	22	80	19	1	0,73
229	4000	60	25	17 (5)	78	6	66	19	63,87	425	43	40	17	78	20	2	0,75
234	5000	58	29	18 (6)	68	8	60	22	75,90	459	42	38	20	77	22	1	0,73
239	6000	56	29	18 (6)	64	5	59	23	87,95	523	42	40	18	80	19	1	0,71

Протокол 27. **S1No2** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

				Выход, і	г/м ³				٨	п		(Состав С ₅₊ ,	% мас.			
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	А, мкмоль _{СО} / (г _{Со} ·с)	гг, г _{С5+} /(кг _{кт} ·ч)	C _n H _{2n}	$n-C_nH_{2n+2}$	i-C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	7	2	1,5 (0,5)	11	0,2	77	12	1,77	14							
180	1000	22	5	5 (2)	34	0,6	78	11	5,40	43							
190	1000	56	13	10 (4)	88	2	80	11	14,26	115							
200	1000	57	27	13 (3)	74	5	67	21	14,52	98							
210	1000	60	32	14 (2)	73	8	62	24	15,19	95							
220	1000	66	38	17 (2)	75	14	58	26	16,61	97							
225	1000	67	38	18 (2)	74	20	57	25	17,18	98	10	76	14	57	39	4	0,80
225	2000	86	47	23 (2)	93	39	55	24	43,84	243	14	64	22	71	25	4	0,78
225	3000	88	40	21 (2)	108	30	63	20	66,57	421	18	60	22	72	24	4	0,75
228	4000	88	42	21 (3)	107	29	62	21	89,90	560	26	54	20	81	17	2	0,71
231	5000	86	42	22 (3)	104	23	62	22	110,13	685	24	53	23	69	28	3	0,77
234	6000	85	50	24 (4)	90	28	54	26	130,60	715	28	50	22	80	19	1	0,69

Протокол 28. 15**G** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

							Δ	п		С	остав С ₅₊ , с	% мас.					
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГСо·С)	ГГ, ГС5+/(КГ _{КТ} · Ч)	C _n H _{2n}	$n-C_nH_{2n+2}$	i-C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	6	1	0,7 (0,2)	10	0,6	83	9	1,62	14							
180	1000	12	3	3 (1)	18	0,7	76	11	3,26	25							
190	1000	38	10	7 (3)	59	1	79	11	10,13	80							
200	1000	52	22	11 (2)	70	4	69	19	13,52	94							
210	1000	60	29	14 (2)	76	9	65	22	15,96	104							
220	1000	61	30	15 (2)	74	11	63	22	16,07	102							
230	1000	80	47	22 (2)	72	62	47	27	21,05	99							
225	1000	77	36	19 (1)	83	56	55	21	20,33	113	8	62	30	64	29	8	0,75
225	2000	89	33	19 (2)	116	36	67	16	46,94	315	20	55	25	71	26	3	0,73
225	3000	81	30	19 (4)	109	16	69	17	65,56	455	30	48	22	74	24	2	0,73
228	4000	71	27	17 (4)	96	9	69	17	75,83	527	36	46	18	79	19	2	0,72
231	5350	62	25	16 (5)	83	6	68	18	89,43	616	39	43	18	78	21	1	0,71
236	6000	63	28	18 (5)	80	6	65	20	100,74	659	39	42	19	77	22	1	0,74

Протокол 29. **15G-1,5** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

	Выход, Γ/M^3 А. П.						Состав С ₅₊ , % мас.										
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГС0 [.] С)	ГГ, ГС5+/(КГ _{КТ} · Ч)	C _n H _{2n}	$n-C_nH_{2n+2}$	i-C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	4	1	1 (0,5)	6	0,2	70	14	0,94	7							
180	1000	12	3	3 (1)	17	0,5	74	12	2,57	19							
190	1000	39	12	8 (3)	58	2	75	14	8,78	66							
200	1000	56	25	12 (2)	76	5	68	20	12,61	87							
210	1000	68	34	16 (2)	87	12	64	22	15,63	102							
215	1000	67	33	16 (2)	84	18	63	22	15,31	97	8	77	15	53	40	7	0,82
220	1000	81	48	22 (2)	78	63	48	26	18,14	88							
218	2000	86	34	20 (3)	113	29	66	18	38,81	259	20	52	28	70	26	4	0,76
223	3000	65	28	20 (5)	82	12	63	19	43,09	275	32	45	23	72	26	2	0,75
228	4000	65	28	16 (5)	86	9	66	19	57,23	383	37	42	21	74	24	2	0,75
236	5000	65	30	18 (5)	84	8	65	20	71,03	464	41	40	19	75	24	1	0,75
241	6000	65	33	18 (5)	80	11	62	22	84,81	527	43	39	18	77	22	1	0,75

Протокол 30. **15G10-1,5** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

			Выход, Γ/M^3 Λ Π Ω Λ Π														
T, °C	O.c., 4 ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГС0 [.] С)	11, ΓC5+/(КГ _{КТ} · Ч)	C _n H _{2n}	n-C _n H _{2n+2}	i-C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	7	1	2 (0,5)	11	0,5	82	7	1,49	12							
180	1000	12	2	4 (2)	17	0,7	75	9	2,47	19							
190	1000	26	7	6 (3)	39	1	76	12	5,46	42							
200	1000	38	18	9 (2)	49	2	66	21	7,87	52							
210	1000	48	24	11 (2)	60	4	64	22	9,90	64							
220	1000	58	30	14 (2)	70	12	61	23	12,21	76							
225	1000	70	30	16 (2)	86	28	63	19	14,21	90							
228	1000	75	28	16(1)	94	42	64	17	15,31	99	18	54	28	58	37	5	0,78
231	2000	92	36	19 (3)	112	62	62	17	37,67	234	21	52	27	69	27	4	0,77
231	3000	87	32	19 (5)	114	25	68	17	51,92	353	31	44	25	73	25	2	0,75
231	4000	74	29	19(7)	95	13	66	18	59,10	396	34	45	21	75	24	1	0,75
235	5000	73	30	20(7)	91	11	65	19	71,58	467	36	44	20	70	28	2	0,78
238	6000	56	23	19 (8)	68	5	63	19	67,58	429	37	44	19	74	25	1	0,76

Протокол 31. **15G-УЗ** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

		O_{12} Buxod, Γ/M^3							۸	п	Состав С ₅₊ , % мас.						
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГС0 [.] С)	ГГ, ГС5+/(КГ _{КТ} · Ч)	C _n H _{2n}	$n-C_nH_{2n+2}$	i-C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	5	1	1 (0,3)	8	0,2	79	11	1,07	8							
180	1000	13	3	3 (1)	20	0,5	77	10	2,73	21							
190	1000	40	12	8 (3)	60	1	76	13	8,36	64							
200	1000	32	20	8 (1)	37	1	59	28	6,53	39							
210	1000	39	25	10(1)	45	2	58	29	8,11	48							
220	1000	72	38	16(1)	84	23	60	24	14,76	90							
222	1000	86	41	20(1)	96	54	57	21	17,58	101	10	65	25	63	33	4	0,76
222	2000	88	38	20 (2)	109	37	63	19	36,38	232	20	54	26	73	25	2	0,71
224	3000	81	39	20 (3)	97	24	62	22	49,73	309	24	56	20	71	26	3	0,73
226	4000	76	39	20 (4)	88	20	59	23	62,93	376	29	50	21	76	22	2	0,71
229	5000	76	37	21 (4)	90	20	61	22	79,40	486	30	48	22	76	23	1	0,71
232	6000	72	38	20 (4)	84	17	59	23	90,94	543	35	43	22	77	22	1	0,72

Протокол 32. **15G-Р** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

	Выход, г/		$/M^3$				٨	п		(Состав С ₅₊ ,	% мас.					
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	А, мкмоль _{СО} / (г _{Со} ·с)	гг, г _{С5+} /(кг _{кт} · ч)	C_nH_{2n}	$n-C_nH_{2n+2}$	i-C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	0	сл	0	0	сл	0	0	0	0							
180	1000	6	2	2 (1)	7	0,2	69	13	1,04	11							
190	1000	26	7	5 (2)	40	0,6	79	11	4,93	59							
200	1000	26	15	6(1)	32	1	63	25	4,92	47							
210	1000	48	27	12 (2)	56	5	60	26	9,12	83							
220	1000	62	33	16 (2)	73	11	60	24	11,77	107							
225	1000	64	34	15 (1)	75	14	61	24	12,10	111							
230	1000	61	30	14 (2)	75	10	64	22	11,57	112							
235	1000	84	46	19 (2)	91	49	55	24	16,35	136	6	72	22	54	36	10	0,81
235	2000	93	39	20 (2)	118	39	64	18	35,70	347	14	59	27	65	28	7	0,80
235	3000	89	41	21 (3)	108	28	62	21	50,96	481	25	50	25	70	26	4	0,79
235	4000	78	36	21 (4)	95	16	62	21	60,14	568	31	45	24	73	24	3	0,75
239	5000	68	34	20(6)	81	10	61	22	65,89	606	39	40	21	74	24	2	0,72
240	6000	56	27	18 (6)	67	5	61	22	65,20	598	40	42	18	73	25	2	0,73

Протокол 33. **15G-1,5-30Со/2** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

* — Вероятность роста цепи, рассчитанная по уравнению Флори для углеводородов C_8-C_{16}

	$B_{\text{B}\text{IX}}$							٨	п		С	остав С ₅₊ , 9	% мас.				
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	Ксо, %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГСо [.] С)	11, Γ _{C5+} /(КГ _{кт} · Ч)	C_nH_{2n}	$n-C_nH_{2n+2}$	i-C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	13	2	3 (1)	21	0,3	81	8	2,33	29							
180	1000	37	7	6 (3)	59	0,9	82	9	6,45	80							
190	1000	38	20	8 (1)	50	2	66	23	6,64	66							
200	1000	49	27	10(1)	61	3	64	24	8,37	81							
210	1000	64	35	15 (1)	78	8	62	24	11,31	106							
215	1000	74	40	17 (1)	88	16	61	24	12,88	119	7	82	11	50	40	10	0,81
218	2000	97	53	23 (1)	101	63	53	25	34,08	274	7	76	17	57	34	9	0,81
218	3000	89	40	21 (3)	111	28	64	20	47,17	454	15	60	25	64	29	7	0,80
218	4000	79	40	22 (4)	92	22	59	22	55,62	499	24	51	25	70	25	5	0,76
224	5000	68	32	22 (5)	81	8	61	21	59,52	546	32	47	21	69	28	3	0,75
226	6000	72	42	18 (4)	80	23	57	26	74,21	635	32	48	20	70	27	3	0,74

Протокол 34. **15G-1,5-30Со/3** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

* — Вероятность роста цепи, рассчитанная по уравнению Флори для углеводородов С8-С16

	Выход, г/м ³ Состав C_{5+} , % мас.																
T, ℃	О.с., ч ⁻¹	К _{СО} , %	CH ₄	С ₂ С ₄ (из них алкенов)	C ₅₊	CO ₂	Sc5+, %	Sch4, %	А, МКМОЛЬСО /(ГСо·С)	гг, г _{C5+} /(кг _{кт} · ч)	C_nH_{2n}	n-C _n H _{2n+2}	i-C _n H _{2n+2}	C5-C10	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	α*
170	1000	4	0,6	0 (0)	8	0	93	7	1,07	10							
180	1000	7	1,7	1,5 (0,5)	11	0,4	78	11	1,83	14							
190	1000	28	7	5 (2)	43	0,6	79	11	6,90	55							
200	1000	37	17	8 (1,5)	49	1	68	21	9,23	64							
210	1000	43	25	10(1)	51	3	61	26	10,77	66							
220	1000	61	35	15 (2)	70	9	59	26	14,23	85							
225	1000	82	35	18 (1)	97	46	61	19	20,19	124	16	60	24	53	40	7	0,79
225	2000	93	38	18 (2)	120	40	68	18	45,79	264	23	53	24	58	38	4	0,79
225	3000	81	30	17 (4)	109	23	70	17	60,06	422	33	48	19	65	32	3	0,77
228	4000	74	33	20 (4)	98	20	65	20	73,20	503	40	42	18	71	27	2	0,75
234	5000	65	30	21 (5)	87	14	61	21	86,61	587	42	40	18	73	25	2	0,74
234	6000	62	30	19 (6)	76	10	61	21	95,51	588	43	37	20	76	23	1	0,71

Протокол 35. **S2No1** (СО/H₂ = 1/2 (мол.), Р = 2 МПа)

Приложение 3. Технические условия на производство катализаторов

Катализатор ИНФРА S1

000 «И	НФРА»						
ОКП 217410	Группа Л 94 (ОКС 71.060.99)						
СОГЛАСОВАНО Директор по науке ООС иНФРА» Мордкович В.3. 2015 г.	УТВЕРЖДАЮ Генеральный директор ООО «ИНФРА» Терехов О.Б. ССССК И 2015 г.						
КАТАЛИЗАТОР СИНТЕЗ	ВА ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ						
I Технич	NFRA S1 ческие условия						
ТУ 2174-0	002-98899535-2015						
	Дата введения в действие 01.09.2015						
СОГЛАСОВАНО Главный технолог ООО «ИНФРА Технологии» С.Г.Синичкина «»2015 г. Начальник лаборатории ООО «ИНФРА»	РАЗРАБОТАНО Ведущий научный сотрудник Отдела Новых химических технологий и наноматериалов ФГБНУ ТИСНУМ к.х.н. Л.В. Синева «»2015 г.						
Г.М. Биктимирова							
	Федеральное агентство по техническому регулярованию в истрологии ФГУП «СТАНДАРТНИФОРМЬ» зарегистрировар казыраждый энос виссев в рессит и создать у за Nigel ССТАНДАРОСТ						

Москва-Троицк 2015 Настоящие технические условия распространяются на опытную партию катализатора синтеза жидких углеводородов INFRA S1, предназначенного для использования в процессе синтеза жидких углеводородов из монооксида углерода и водорода (синтез Фишера-Тропша).

Катализатор INFRA S1 представляет собой оксиды кобальта, иммобилизованные на оригинальном носителе. Внешний вид – цилиндры от темно-серого до черного цвета.

1

ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

– 1.1 Катализатор синтеза жидких углеводородов INFRA S1 должен соответствовать требованиям настоящих технических условий и изготавливаться по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке.

1.2 Катализатор синтеза жидких углеводородов INFRA S1 по физико-химическим показателям должен соответствовать нормам, указанным в Таблице 1.

	Таблица 1
Норма	Методы испытания
18,0-20,0	По ОСТ 38.01130 п.10.1 с
	дополнением в п. 5.1. настоящих ТУ
	По ГОСТ 5494 п.6.5 с дополнением в
30,0-40,0	п.5.2 настоящих ТУ
130.0*	По п 5.3 настоящих ТУ
150,0	
0,10*	По п 5.3. настоящих ТУ
0,6-	
0,8	По ОСТ 38.01130 п.3
4,0-6,0	По п 5.4. настоящих ТУ
4,0	По ОСТ 38.01130 п.4
4,0	По ОСТ 38.01130 п.2
2,0-2,5	По ОСТ 38.01130 п.1
2,5-3,5	По ОСТ 38.01130 п.1
цилиндр	визуально
350,0**	
	Норма 18,0-20,0 30,0-40,0 130,0* 0,10* 0,6- 0,8 4,0-6,0 4,0 4,0 2,0-2,5 2,5-3,5 цилиндр 350,0**

*Примечание: Показатель не являются браковочными и служат для накопления статистических данных **Активность катализатора определяется разработчиком ТУ в лаборатории ООО «ИНФРА Технологии»

1.3 Комплектность

1.3.1 На каждую партию катализатора INFRA S1 составляют сертификат качества (паспорт), в котором указывают:

- наименование предприятия-изготовителя;
- номер ТУ;
- наименование продукта;
- дату изготовления;
- номер партии;
- номера бочек или контейнеров;
- нормы показателей качества по п.1.2 настоящих ТУ и результаты определения этих показателей.
- 1.4 Маркировка

1.4.1 Катализатор INFRA S1, упакованный в единичную тару (упаковочная единица), подлежит маркировке по ГОСТ 14192 и ГОСТ Р 51121.

Маркировочные данные упаковочной единицы наносятся на этикетки, прикрепляемые к упаковке, и должны содержать:

- Манипуляционный знак «Беречь от влаги» по ГОСТ 14192;
- Наименование страны–изготовителя;
- Наименование и марку продукта;
- Обозначение настоящих технических условий;
- Наименование предприятия–изготовителя, фасовщика;

- Область применения продукта;
- Номер партии и порядковый номер упаковочной единицы;
- Массу брутто и нетто в кг;
- Дату изготовления;
- Правила и условия безопасного хранения;
- Юридический адрес изготовителя.

Способ и материалы для нанесения маркировки должны соответствовать требованиям ГОСТ 14192.

1.5 Упаковка

1.5.1 Катализатор упаковывается в полиэтиленовые мешки-вкладыши, вставленные в чистые, сухие, плотно закрывающиеся полиэтиленовые бочки по ТУ 2297-001-54011141 вместимостью 65 л или иную аналогичную тару, обеспечивающую надлежащую изоляцию от воздействий внешней среды. После заполнения катализатором мешки и бочки плотно закрывают и пломбируют.

1.5.2Упаковочный лист, содержащий все данные маркировки, вкладывается в бочку поверх полиэтиленового мешка.

1.5.3. Транспортная маркировка упаковочных единиц катализатора INFRA S1.

Упаковочная единица при транспортировке составляет одно грузовое место и должна иметь транспортную маркировку по ГОСТ 14192.

Транспортная маркировка упаковочной единицы должна наноситься в соответствии с требованиями нормативных документов для данного вида транспорта и содержать следующие данные:

- Полное или условное, зарегистрированное в установленном порядке, наименование грузополучателя;
- Наименование пункта назначения; при отправке железнодорожным транспортом должно быть указано полное наименование станции и сокращенное наименование дороги назначения;
- Количество грузовых мест;
- Полное или условное, зарегистрированное в установленном порядке, наименование грузоотправителя;
- Наименование пункта отправления с указанием железнодорожной станции отправления и сокращенное наименование дороги отправителя.

Этикетки с маркировкой упаковочной единицы и транспортную маркировку располагают на цилиндрической части бочек.

При перевозке катализатора INFRA S1 в прямом железнодорожном сообщении по вагонными отправками транспортная маркировка наносится не менее чем на 4 грузовых места, которые размещают у двери вагона.

1.5.4 Транспортная маркировка упаковочных единиц при поставках на экспорт катализатора INFRA S1.

Транспортная маркировка катализатора INFRA S1, поставляемого на экспорт, должна соответствовать требованиям контракта (договора). Если в контракте (договоре) нет требований к маркировке, то рекомендуется следующее содержание транспортной маркировки:

- Номер контракта;
- Полное или условное, зарегистрированное в установленном порядке, наименование грузополучателя;
- Наименование пункта назначения; при отправке железнодорожным транспортом должно быть указано полное наименование станции и сокращенное наименование дороги назначения;
- Количество грузовых мест;
- Полное или условное, зарегистрированное в установленном порядке, наименование грузоотправителя;

При отправке на экспорт этикетки с маркировкой упаковочной единицы располагают на бочках – на обечайке с двух противоположных сторон. При перевозке катализатора в прямом железнодорожном сообщении по-вагонными отправками транспортную маркировку наносят с двух противоположных сторон упаковочной единицы не менее чем на 10 грузовых мест, которые размещают у двери вагона. При транспортировке катализатора INFRA S1 автомобильным транспортом вышеуказанную транспортную маркировку не наносят, кроме автомобилей, загружаемых совместно с другими видами грузов.

Транспортную маркировку наносят на русском или английском языках.

1.5.5. По ТН ВЭД России код катализатора INFRA S1 - 3815 19 900 0, Товарная позиция «Инициаторы реакций, ускорители реакций и катализаторы, в другом месте не поименованные или не включенные». Код ОКПО катализатора INFRA S1- 3815 - 217490 9 «Катализаторы синтеза и других превращений органических веществ прочие».

2 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

2.1 Катализатор INFRA S1, изготовленный по настоящим техническим условиям, представляет собой гранулированный пористый материал от темно-серого до черного цвета, не пылящий, не дымящий на

воздухе, не взрывоопасный, не имеющий запаха. Катализатор не кумулируется, не проникает в организм через поврежденную кожу.

2.2 Катализатор INFRA S1 не взаимодействует с водой и воздухом с образованием токсичных веществ.

2.3 Работа с катализатором не вызывает поражения центральной нервной системы у обслуживающего персонала, не воздействует на сердечно-сосудистую систему и кроветворные органы.

2.4 Катализатор INFRA S1 предназначен для работы в закрытых аппаратах, исключающих попадание пыли в рабочие помещения в количествах, превышающих предельно-допустимую концентрацию.

Катализатор INFRA S1 оказывает вредное воздействие на организм человека в виде пыли, в состав которой входят оксид алюминия, оксид кремния, оксид кобальта, металлический алюминий.

Сведения о токсичности веществ, входящих в состав катализатора приведены в соответствии с ГН 2.2.5.1313-03 и приведены в Таблице 2.

Таблица	2
тиолици	_

Наименование вещества	Содержание, % масс.	ПДК, мг/м ³	Класс опасности	Особенности действия на организм
диАлюминий триоксид (в виде аэрозоля дезинтеграции)	20,0	ПДК _{рз} – - / б	4	Обладает раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки глаз, сенсибилизирующим действием. Наиболее поражаемые органы и системы: органы дыхания (депонируется).
Кобальт и его неорганические соединения	20,0	ПДК _{р.з.} – 0,05/0,01	1	Обладает раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки глаз. Обладает умеренным кумулятивным и сенсибилизирующим действием.
Кремния диоксид с содержанием SiO ₂ 10,0-70,0 % масс.	20,0	ПДК _{рз} – - / 2	3	Обладает раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки глаз, сенсибилизирующим действием. Наиболее поражаемые органы и системы: органы дыхания (депонируется), слизистые оболочки глаз.
Алюминий и его сплавы в пересчете на алюминий	40,0	ПДК _{р.з.} – 6/2	3	Обладает раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки глаз. Обладает умеренным фиброгенным действием.

2.5 По степени воздействия на организм человека катализатор INFRA S1 согласно Экспертного заключения о токсичности и опасности вещества № 07/22-928 от 16.09.2015 относится к малоопасным веществам 4-го класса опасности. 2.6 Процесс получения катализатора INFRA S1 должен быть организован в соответствии с СП 2.2.2.1372-03, СП №5206-90.

2.7 Помещения, в которых проводятся работы с катализатором INFRA S 1, должны быть оборудованы обще-обменной приточно-вытяжной вентиляцией с местными отсосами от мест возможного выделения пыли катализатора, отвечающей требованиям ГОСТ 12.4.021 и обеспечивающей состояние воздушной среды в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

2.8 Лица, занятые в производстве катализатора INFRA S1, должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты в соответствии с «Типовыми отраслевыми нормами бесплатной выдачи рабочим и служащим специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты»:

- костюм хлопчатобумажный по ГОСТ 27574, ГОСТ 27575;
- ботинки кожаные по ГОСТ 28507;
- рукавицы, комбинированные по ГОСТ 12.4.010;
- перчатки резиновые по ГОСТ 20010;
- очки защитные типа Г по ГОСТ Р 12.4.230.1;
- респираторы по ГОСТ 12.4.034.

2.9 Все работающие с катализатором должны проходить предварительные (при поступлении на работу) и периодические медицинские осмотры в соответствии с действующим законодательством.

2.10 Меры оказания первой помощи при попадании катализатора на кожу или в глаза – обильное промывание водой.

3 ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

3.1 В целях защиты окружающей среды при производстве и использовании катализатора INFRA S1 необходимо оснащение мест выброса пыли в атмосферу пылеулавливающим оборудованием в соответствии с «Гигиеническими требованиями к обеспечению качества атмосферного воздуха населенных мест». 3.2 При транспортировке и эксплуатации катализатор находится в герметичных емкостях и аппаратах, возможность его выноса в окружающую среду исключена. Отработанный катализатор собирают в герметичную тару и направляют на переработку.

4 ПРАВИЛА ПРИЕМКИ И ОТБОРА ПРОБ

4.1 Катализатор INFRA S1 предъявляют потребителю партиями. Партией считается одновременно предъявляемый к сдаче и однородный по качеству катализатор в количестве не более 2 тонн. На каждую партию катализатора оформляется документ о качестве сертификат качества (паспорт).

4.2 Отбор проб готовой продукции производится любым пробоотборным устройством, исключающим разрушение продукта, сверху каждой бочки по 0,05 дм³.

4.3 Пробы, отобранные из бочек, входящих в данную партию, тщательно перемешиваются, после чего на делителе Джонсона составляются две средние пробы от партии в количестве 0,5 дм³.

4.4 Одну пробу используют для определения показателей качества в соответствии с таблицей 1 настоящих ТУ, а другую хранят в качестве арбитражной пробы. Срок хранения арбитражных проб заводомизготовителем – 2 года со дня выработки катализатора.

4.5 Пробы хранят в чистых сухих банках, бутылках или полиэтиленовых мешках с этикетками, на которых указывают:

- наименование предприятия;
- «Арбитражная проба»;
- наименование продукта;
- номер партии;
- номера бочек или контейнеров, входящих в партию;
- дату отбора;
- фамилию составителя пробы.

Крышки на банках (бутылках) и верхняя часть мешков должны быть обвязаны и опечатаны печатью ОТК завода.

4.6 В случае несоответствия результатов какого-либо испытания требованиям настоящих технических условий на пробе, отобранной вторично от той же партии, проводят повторные испытания по всем показателям. Результаты повторного испытания считаются окончательными.

5 МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

5.1 Определение массовой доли кобальта

5.1.1 Перед началом опыта образец катализатора тщательно измельчают и прокаливают в течении 2 часов при температуре 400 – 450 °C, и оставляют в эксикаторе до полного остывания в течении 1 часа.

5.1.2 Из раствора приготовленного по ОСТ 38.01130-95 п.10.1.3 отбирают 2 см³, помещают в стаканчик вместимостью 100 см³. Добавляют 5 см³ дистиллированной воды, 3-4 капли раствора азотной кислоты (1:1), 5 см³ 0,1% раствора нитрозо-Р-соли, 3 см³ 40% раствора уксуснокислого натрия. Раствор кипятят 1 мин. После этого стаканы с раствором охлаждают под струей холодной воды, растворы переносят в мерные колбы вместимостью 50 см³, добавляют дистиллированную воду до метки, перемешивают.

5.1.3 Колориметририруют относительно холостой пробы на синем или зеленом светофильтре, или длине волны 400 или 490 нм, в кювете длиной 50 мм.

5.1.4 Массовая доля оксида кобальта рассчитывают по формуле:

$$X = ----- ,$$

 $a * V_1 * r$

где с – количество оксида кобальта, найденного по градуировочному графику, г;

а – масса растворенного катализатора, г (по п. 5.1.5.2)

V₁ – объём анализируемого раствора, взятый на колориметрирование;

V – объём разведения массы катализатора, см³;

Р – объём разбавления рабочего раствора «Р», см³;

r – объём маточного раствора «М», взятый для получения рабочего раствора «Р», см³;

5.1.5 Массовую долю кобальта (Y) в % рассчитывают по формуле

$$X * M_2$$

 $Y = -----,$
 M_1

где X – массовая доля оксида кобальта в катализаторе в %;

М₁ - молекулярная масса оксида кобальта 74, 932;

М₂ - молекулярная масса кобальта 58,933;

5.2. Определение массовой доли металлического алюминия (Al)

Перед началом опыта образец катализатора тщательно измельчают и прокаливают в течении 2 часов при температуре 400 – 450 °C, и оставляют в эксикаторе до полного остывания в течении 1 часа.

Взвешивают навеску порошка катализатора 0,4 г с погрешностью 0,001г. Обработку результатов

проводят согласно ГОСТ 5494 п.6.5.3.

5.3. Определение механической прочности катализатора при раздавливании

Настоящим методом определяют механическую прочность катализатора. Данный метод основан на измерении нагрузки, необходимой для разрушения гранулы путем сжатия ее в условиях нагружения с постоянной скоростью.

5.3.1 Отбор проб в соответствии с п.п.4.2-4.3 настоящих ТУ.

5.3.2 Средства измерения, вспомогательные устройства, материалы:

прочномер катализаторов ЛинтеЛ ПК-21-0,15, или любой другой прибор, позволяющий определить разрушающее усилие при раздавливании изделий, заключенных между двумя параллельными плоскостями с относительной погрешностью не более 4%;

печь электрическая, обеспечивающая нагрев и поддержание температуры в диапазоне 200-250°С;

– пинцет;

тигли низкие 6 по ГОСТ 9147;

- колбы П-1-250-29/32 TC по ГОСТ 25336.

5.3.3 Подготовка к выполнению измерений

5.3.3.1 Подготовка пробы

Перед определением прочности образцы испытуемого катализатора прокаливают. Для этого отобранную порцию средней пробы гранул (в виде цилиндров) высыпают в тигель, помещают в электропечь при комнатной температуре, нагревают печь до температуры 200-250^оС и прокаливают при этой температуре в течение 2 часов. Сразу после окончания прокалки горячие гранулы пересыпают из тигля в термостойкую колбу и плотно закрывают ее резиновой пробкой.

5.3.3.2 Подготовка прибора

Подготовку прибора производят непосредственно перед испытанием в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Для проведения испытания выбирают одну из трех кассет в зависимости от вида нагружения – осевого (вертикальное расположение гранулы) или радиального (горизонтальное расположение гранулы). Испытания проб катализатора INFRA S 1 проводят с помощью штока с плоской поверхностью.

5.3.4 Выполнение измерений

5.3.4.1 Для определения прочности следует раздавить по 20 гранул при их горизонтальном расположении. Подготовленные к испытанию гранулы пинцетом укладывают в ячейки кассеты прибора. В соответствии с инструкцией по эксплуатации прочномера проводят испытания гранул. В процессе испытания после разрушения каждой гранулы на дисплее появляются значение усилия разрушения и номер измерения.

После раздавливания каждой гранулы необходимо почистить шток кисточкой, чтобы удалить оставшиеся крошки.

5.3.5 Обработка результатов измерений

Прочностью гранулы называется величина нагрузки, необходимой для раздавливания данной гранулы. Прочность катализатора INFRA S1 (P) выражается в кг/гранулу.

Средней прочностью гранул называется среднее арифметическое из прочности всех 20 гранул.

Среднюю прочность гранул Р_{ср}, кг/гранулу, вычисляют по формуле:

$$P_{cp} = \frac{P_1 + P_2 + \dots + P_N}{N},$$

где P₁; P₂;...P_N – единичные измерения прочности;

N – число измерений.

5.3.5.1 Точность метода

Повторяемость – два результата измерения, полученные одним исполнителем, признаются достоверными (при доверительной вероятности 0,95), если расхождение между ними г, кг/гранула, не превышает величины 0,2X_{ср}, кг/гранулу.

5.4 Определение удельной поверхности и объёма пор катализатора

5.4.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование, материалы, реактивы:

универсальный анализатор Nova 1200е с программным управлением или аналогичный прибор;

персональный компьютер с монитором и с цветным принтером;

источник бесперебойного питания МАП Рго или аналогичный;

стабилизатор напряжения модели TREK К2 или аналогичный;

вакуумный компрессор;

аналитические весы с погрешностью взвешивания до ± 0,0002г, обеспечивающие взвешивание пробирки с образцом ГОСТ 53228-2008;

сосуд Дьюара СДП-16, с переливным устройством;

колба-сосуд Дьюара для проведения испытания;

ячейки измерительные кварцевые с заполняющим стержнем размером 6*268,5 мм, 9*268,5 мм;

приспособление (Flow Degaser Assembly) для дегазации в потоке газа;

азот газообразный и жидкий, ГОСТ 9293;

дистиллированная вода, ГОСТ 6709;

этиловый спирт, ГОСТ 5962-2013

5.4.2 Операции по подготовке к выполнению измерений

5.4.2.1 Требование к посуде

5.4.2.1.1 Измерительные ячейки для образцов и заполняющие стержни предварительно моют горячей водой со специальным ёршиком, затем спиртом или ацетоном, дистиллированной водой и высушивают.

5.4.2.1.2 Выбор измерительной ячейки

Есть два фактора, влияющих на выбор ячейки для анализа - диаметр ячейки (размер сферической головки на конце ячейки) и количество образца.

Диаметр ячейки: выбирают наименьший диаметр ячейки, при котором обеспечивается удобное засыпание образца. Тонкие порошки анализируют в 6 мм ячейке (внутренний диаметр 4 мм). Большие частицы типа гранул и маленьких шариков анализируют в ячейке 9 мм (внутренний диаметр 7мм). Связные порошки анализируют в ячейках 9 или 12 мм. Ячейку 12 мм используют для анализа крупных частиц, которые не могут быть измельчены.

Всегда выбирают ячейку с головкой наименьшей внутренней площадью. Большие поверхностные области увеличивают время анализа.

Измерительная ячейка и заполняющий стержень должны соответствовать по диаметру.

5.4.2.2 Требование к образцам.

5.4.2.2.1 Образцы для определения удельной поверхности должны представлять собой твёрдое вешество в виде порошка или гранул.

Перед началом работы любая проба должна быть прокалена при температуре 450°С и дегазирована в потоке газа или вакуума.

5.4.2.2.2 Дегазация образца.

Все образцы подвергают дегазации перед анализом. Дегазацию образца проводят под вакуумом при нагревании для очищения образца от влаги и примесей. Уровень вакуума дегазации установлен на значении 70 в мм.рт.ст. Дегазация проходит от 3-х часов.

Взвешивают сухую чистую измерительную ячейку. Предварительно прокаленный образец насыпают в ячейку в количестве от 0,1 до 1 г (с расчётом получения общей площади поверхности от 2 до 50 $^{\rm A2}$) и взвешивают. Результаты всех взвешиваний записывают в журнал.

Ячейку с образцом вставляют в карман нагревательной оболочки, закрепляют ее металлическим зажимом.

В станции дегазации (слева) снимают заглушку со штуцера и устанавливают измерительную ячейку. Включают дегазацию образца с дисплея прибора:

- нажимают кнопку 3 в главном меню для входа в контрольную панель;

- нажимают кнопку 2 в контрольной панели для входа в станции дегазации;

- нажимают кнопку 1 в станции дегазации для выбора способа дегазации – вакуум;

Устанавливают переключатель температуры дегазации на нужное значение в градусах Цельсия. Температура дегазации для нанопорошков оксидов алюминия до 400 °C, чтобы образец не спекался. Включают нагреватель соответствующего порта дегазации.

Увеличивают - уменьшают температуру нажатием соответствующих кнопок под табло.

5.4.3 Подготовка прибора

5.4.3.1 Подготовку прибора производят непосредственно перед испытанием в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Программное обеспечение позволяет оператору перед началом анализа ввести все данные: код оператора, номер аналитической станции, имена файлов настройки, номер ячейки, код пробы, комментарий, вес пробы и коррекцию веса пробы. Информацию сохранить и использовать при проведении анализа. Информация о всех действиях анализатора появляется на мониторе при включении окна "Operation" \rightarrow "Show..".

5.4.3.2 Калибровка коллектора (манифолд). Заводская установка 20,00 см. Рекомендуется проверять с помощью специального стандартного образца с установленными параметрами в случае проведения ремонтных работ или при получении результатов на стандартных образцах, отличных от паспортных данных.

5.4.3.3 Калибровку ячеек проводят 1 раз на новых ячейках. Присваивают номер ячейке и стержню. В ячейку вставляют стержень, и устанавливают в станцию для анализа вместо заглушки. Входят в программу "NovaWin" и задают программу "Operation → Calubrat Cell". Вводят данные (номер ячейки и размеры ячейки) и нажимают на кнопку "Start". Анализатор проводит анализ ячейки, записывает данные по каждой ячейке в файл и использует их при анализе образцов.

5.4.4 Порядок проведения работы

5.4.4.1 Открывают баллон с азотом, устанавливают давление на 10 psi.

5.4.4.2 Включают вакуумный насос.

5.4.4.3 Включают питание прибора. При этом система проводит тестирование: на табло прибора выводится информация о давлении, мини сосуд Дьюара поднимется и опустится встроенным лифтом. По окончании тестирования, на табло будет титульная заставка прибора "Analyzator Nova 1200e". Запускают программу "NovaWin" на ПК.

5.4.4.4 В сосуд Дьюара наливают азот. При наливании жидкого азота соблюдают технику

безопасности.

Сосуд Дьюара заполняют азотом до красной риски (примерно на 2,5 см ниже края колбы). При использовании жидкого азота (или другого охладителя) необходимо подождать 5 минут для установления равновесного состояния. Если по истечении этого времени жидкий азот все еще заметно кипит, это значит, что перед заливкой жидким азотом колбу нужно очистить. Если и после очистки колбы равновесное состояние не устанавливается в течении 5 минут и азот продолжает кипеть – колбу следует заменить. Из-за выкипания жидкого азота и снижения его уровня, в процессе анализа может потребоваться долить в колбу азот до метки. Убедитесь, что на шейке ячейки нет капель конденсата влаги. После прекращения кипения азота, сосуд Дьюара устанавливают в анализатор на место.

5.4.5 Анализ образца

5.4.5.1 Проверяют чистоту ловушек. Ловушки периодически по мере загрязнения моют ацетоном или дистиллированной водой, сушат в термостате и снова устанавливают на место.

5.4.5.2 После окончания дегазации, ячейка остывает в порту дегазации.

Отсоединяют ячейку и взвешивают ее. Полученный чистый вес высушенного и дегазированного образца записывают в журнал. Сразу после взвешивания в ячейку помещают стержень и устанавливают в станцию анализа (справа).

5.4.5.3 В верхней строке меню программы выбирают пункт "Operation" и нажимают на пункт "Start analysis".

Во вкладке "Common" вводят имя оператора, давление: барометрическое +10 мм.рт.ст., плотность образца прибор определяет автоматически при включении "measure".

Во вкладке "Station" имеется 4 вкладки "Sample", "Point", "Equlibrium", "Reporting".

Во вкладке "Sample" вводят необходимые данные по образцу:

-имяфайла;

-имя образца;

-массу образца;

-номер измерительной ячейки;

-комментарии.

Во вкладке "Point" устанавливают тэги. Максимальное количество точек 100.

В графе "On" на ветви адсорбции задают 25 точек на диапазоне от 0,025 до 0,995 – галочки ставят напротив методов проведения анализа A, T, P;

На этой же ветви задают "тэги" на диапазоне от 0,025 до 0,35 ставят галочки напротив М, в максимальной точке 0,995 ставят галочку напротив V.

В графе "On" на ветви десорбции задают 24 точки на диапазоне от 0,99 до 0,1 – галочки ставят напротив методов проведения анализа D, T, P;

Выбранные точки сохраняем в файл нажав на кнопку "Save..". При следующем анализе данные подгружают, нажав на кнопку "Load.."

Во вкладке "Equlibrium" устанавливают

- допуск допустимого давления – 0,1 м.рт.ст.;

- время установления равновесия – 60 сек;

- таймаут – 240 сек;

Во вкладке "Reporting" информация о виде сохранения отчёта и о подготовке образца.

Для начала анализа нажимают на кнопку "Start", она становится активной (зеленой). В случае неактивности кнопки "Start" проверить корректность введенных данных: наличие одноименного файла, формат массы образца и др.

5.4.5.4 Время испытания образцов индивидуальное для каждого образца и зависит от размера ячейки, количества образца и объёма пор.

Анализ результатов.

5.4.6.1 Многофункциональное программное обеспечение управляет процессом анализа, сбором данных, сохранением полученных результатов и выдачей отчетов. Программа автоматически вычисляет площадь поверхности образца, размер и объем пор, и распределение пор по радиусам с помощью методов БЭТ (BET), ВЈН и другими методами.

Результаты анализа представляют в виде таблицы или графика изотермы адсорбции (десорбции) и рассчитанные из неё значения.

Для открытия файлов с результатами на открытом графике изотермы, правой кнопкой мыши вызывают контекстное меню. Из перечня выбирают: сводную таблицу "tables" \rightarrow "Area Volume Summary" или другие таблицы. Аналогичным способом выбирают графики "graph" \rightarrow "BET \rightarrow Multi Point BET Plot", "BJH method \rightarrow adsorption \rightarrow dV(d)", "BJH method \rightarrow desorption \rightarrow dV(d)" или другой необходимый график

5.4.6.2 Данные образца (масса, радиус/диаметр пор, состав адсорбента и другие) при необходимости корректируют. Также на открытом графике изотермы, правой кнопкой мыши вызывают контекстное меню, выбирают "Data Redaction Parameter". Во вкладке "Units/Display" выбирают единицы измерения для размера пор, во вкладке "Adsorbent" - состав носителя "oxygen/zeolite".

5.4.6.3 Для получения расширенной информации другими методами вносят изменения в теги на имеющихся графиках изотермы с адсорбцией и десорбцией.

5.4.7 Точность метода

Допускаемые отклонения параллельных измерений не должны превышать 5 %.

6 ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ

6.1 Транспортирование и хранение катализатора INFRA S1 – по ГОСТ 14192, ГОСТ 19433.

6.2 Катализатор INFRA S1 по ГОСТ 19433 не классифицируют, так как груз при транспортировке опасности не представляет.

6.3 Катализатор INFRA S1 транспортируют всеми видами транспорта (крытые вагоны, крытые автомашины) с обеспечением действующих правил перевозки грузов на транспорте, обеспечивающих целостность продукции. Попадание влаги в катализатор недопустимо.

6.4 Хранение катализатора производят в закрытой исправной таре в сухом месте.

7 ГАРАНТИИ ИЗГОТОВИТЕЛЯ

7.1 Изготовитель гарантирует соответствие качества катализатора INFRA S1 требованиям настоящих технических условий при соблюдении потребителем условий транспортирования и хранения.

7.2 Гарантийный срок хранения катализатора INFRA S1 – два года со дня изготовления.

7.3 После окончания гарантийного срока хранения определяют качество катализатора и продлевают срок годности на следующие два года.

	пормативные ссылки
ГОСТ 61-75	Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия
ГОСТ 199-78	Реактивы. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
ГОСТ 3118-77	Реактивы. Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 3758-75	Реактивы. Алюминий сернокислый 18-водный. Технические условия
ГОСТ 4204-77	Реактивы. Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4461-77	Реактивы. Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 4528-78	Реактивы. Кобальт (II) азотнокислый 6-водный. Технические условия
ГОСТ 5789-78	Реактивы. Толуол. Технические условия
ГОСТ 6613-86	Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия.
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия.
ГОСТ 9147-80	Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.
ГОСТ 9932-75	Реометры стеклянные лабораторные. Технические условия.
ГОСТ 12433-83	Изооктаны эталонные. Технические условия
ГОСТ 13950-91	Бочки стальные сварные и закатные с гофрами на корпусе. Технические условия
ГОСТ 14192-96	Маркировка грузов.
ГОСТ 18300-87	Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия.
ГОСТ 19433-88	Грузы опасные. Классификация и маркировка
ГОСТ 20010-93	Перчатки резиновые технические. Технические условия
ГОСТ 22180-76	Реактивы. Кислота щавелевая. Технические условия
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.
ГОСТ 26319-84	Грузы опасные. Упаковка
ГОСТ 27574-87	Костюмы женские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия.
ГОСТ 27575-87	Костюмы мужские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия.
ГОСТ 28507-90	Обувь специальная кожаная для защиты от механических воздействий. Общие технические условия
ГОСТ 29227-91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 29252-91	Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 2. Бюретки без установленного времени ожидания

Нормативные ссылки

ГОСТ 12.1.005-88	Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно- гигиенические требования к воздуху рабочей зоны		
ГОСТ 12.1.007-76	Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности		
ГОСТ 12.4.010-76	Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования		
ГОСТ Р 12.4.230.1-2007	Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты глаз. Общие технические требования		
ГОСТ 12.4.021-75	Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования		
ГОСТ 12.4.034-2001	Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Классификация и маркировка		
OCT 38.01130	3.01130 Катализаторы гидроочистки. Методы испытания. Методы испытаний.		
ТУ 2297-001-54011141-01	Бочки полиэтиленовые		

Катализатор ИНФРА S2

000 «ИНФРА Технологии»

ОКП 21 7410 ОКПД2 20.59.56 Группа Л 94 (ОКС 71.060.99)

СОГЛАСОВАНО	УТВЕРЖДАЮ Генеральный директор		
OOQ MHΦPA-XTL-Technology»	ООО «ИНФРА Технологии»		
() Дитерамандкович В.З.	Терехов О.Б.		
« 2017 г.	« <u>***</u> <u>**</u> <u>**</u> <u>**</u> <u>**</u> <u>**</u> <u>**</u> <u>**</u> <u>**</u> <u>*</u>		

КАТАЛИЗАТОР СИНТЕЗА ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ INFRA S2

Технические условия ТУ 2174-003- 98899535-2017 идентичны ТУ 20.59.56-003-98899535-2017 (вводятся впервые)

Дата введения в действие 01.03.2017

СОГЛАСОВАНО Главный технолог ООО «ИНФРА» _____ С.Г.Синичкина «___» ____ 2017 г.

РАЗРАБОТАНО

Ведущий научный сотрудник Отдела Новых химических технологий и наноматериалов ФГБНУ ТИСНУМ _______ к.х.н.Синева Л.В. « »_____2017 г.

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» зарегистрирован каталожный анст внесси в реесто 19 001 2017 за № 2007 127087

Москва-Троицк 2017 Настоящие технические условия распространяются на опытную партию катализатора синтеза жидких углеводородов INFRA S2, предназначенного для использования в процессе синтеза жидких углеводородов из монооксида углерода и водорода (синтез Фишера-Тропша).

Катализатор INFRA S2 представляет собой оксиды кобальта, иммобилизованные на оригинальном носителе. Внешний вид – цилиндры от темно-серого до черного цвета.

1 ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

– 1.1 Катализатор синтеза жидких углеводородов INFRA S2 должен соответствовать требованиям настоящих технических условий и изготавливаться по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке.

1.2 Катализатор синтеза жидких углеводородов INFRA S2 по физико-химическим показателям должен соответствовать нормам, указанным в Таблице 1.

№ п.п	Наименование показателей	Норма	Методы испытания		
1	Массовая доля компонентов, %: – кобальта (Со);	18,0-20,0	По ОСТ 38.01130 п.10.1 с дополнением в п. 5.1. настоящих ТV		
	- углерода (C),	14,0-16,0	По п.5.2 настоящих ТУ		
2	Удельная поверхность, м ² /г, в пределах (по методу БЭТ), не менее	200.0*	По п 5.3. настоящих ТУ		
3	Объем пор, см ³ /г, в пределах (по физической сорбции азота), не менее:	0,20*	По п 5.3. настоящих ТУ		
4	Насыпная плотность, г/см ³ в пределах	0,6-0,8	По ОСТ 38.01130 п.3		
5	Прочность при раздавливании, кг/гранула, не менее: - при радиальной нагрузке	1.0	По п 5.4 настоящих ТУ		
6	Массовая доля пыли и крошки, %, не более	4,0	По ОСТ 38.01130 п.4		
7	Массовая доля влаги (при 110°С), %, не более	2,0	По п.5.5. настоящих ТУ		
8	Массовая доля потерь при прокаливании (при 450°С), %, не более	4,0	По ОСТ 38.01130 п.2		
9	Размер гранул, мм, в пределах: -диаметр				
	-длина -форма гранул	1,3-1,5 3,0-6,0 цилиндр	По ОСТ 38.01130 п.1 По ОСТ 38.01130 п.1 визуально		
10	Активность катализатора, кг/м ³ /ч, не менее при селективности по целевому продукту 55-62%	350,0*			
	*Примечание: Показатели не являются браковочными и служат для накопления статистических данных * Активность катализатора определяется разработчиком ТУ в лаборатории ООО «ИНФРА Технологии»				

1.3 Комплектность

1.3.1 На каждую партию катализатора INFRA S2 составляют сертификат качества (паспорт), в котором указывают:

наименование предприятия-изготовителя;

- номер ТУ;
- наименование продукта;
- дату изготовления;
- номер партии;
- номера бочек или контейнеров;
- нормы показателей качества по п.1.2 настоящих ТУ и результаты определения этих показателей.
- 1.4 Маркировка

1.4.1 Катализатор INFRA S2, упакованный в единичную тару (упаковочная единица), подлежит маркировке по ГОСТ 14192 и ГОСТ Р 51121.

Таблина 1

Маркировочные данные упаковочной единицы наносятся на этикетки, прикрепляемые к упаковке, и должны содержать:

- Манипуляционный знак «Беречь от влаги» по ГОСТ 14192;
- Наименование страны–изготовителя;
- Наименование и марку продукта;
- Обозначение настоящих технических условий;
- Наименование предприятия–изготовителя, фасовщика;
- Область применения продукта;
- Номер партии и порядковый номер упаковочной единицы;
- Массу брутто и нетто в кг;
- Дату изготовления;
- Правила и условия безопасного хранения;
- Юридический адрес изготовителя.

Способ и материалы для нанесения маркировки должны соответствовать требованиям ГОСТ 14192.

1.5 Упаковка

1.5.1 Катализатор упаковывается в полиэтиленовые мешки-вкладыши, вставленные в чистые, сухие, плотно закрывающиеся полиэтиленовые бочки по ТУ 2297-001-54011141 вместимостью 65 л или иную аналогичную тару, обеспечивающую надлежащую изоляцию от воздействий внешней среды. После заполнения катализатором мешки и бочки плотно закрывают и пломбируют.

1.5.2Упаковочный лист, содержащий все данные маркировки, вкладывается в бочку поверх полиэтиленового мешка.

1.5.3. Транспортная маркировка упаковочных единиц катализатора INFRA S2.

Упаковочная единица при транспортировке составляет одно грузовое место и должна иметь транспортную маркировку по ГОСТ 14192.

Транспортная маркировка упаковочной единицы должна наноситься в соответствии с требованиями нормативных документов для данного вида транспорта и содержать следующие данные:

- Полное или условное, зарегистрированное в установленном порядке, наименование грузополучателя;
- Наименование пункта назначения; при отправке железнодорожным транспортом должно быть указано полное наименование станции и сокращенное наименование дороги назначения;
- Количество грузовых мест;
- Полное или условное, зарегистрированное в установленном порядке, наименование грузоотправителя;
- Наименование пункта отправления с указанием железнодорожной станции отправления и сокращенное наименование дороги отправителя.

Этикетки с маркировкой упаковочной единицы и транспортную маркировку располагают на цилиндрической части бочек.

При перевозке катализатора INFRA S2 в прямом железнодорожном сообщении по вагонными отправками транспортная маркировка наносится не менее чем на 4 грузовых места, которые размещают у двери вагона.

1.5.4 Транспортная маркировка упаковочных единиц при поставках на экспорт катализатора INFRA S2.

Транспортная маркировка катализатора INFRA S2, поставляемого на экспорт, должна соответствовать требованиям контракта (договора). Если в контракте (договоре) нет требований к маркировке, то рекомендуется следующее содержание транспортной маркировки:

- Номер контракта;
- Полное или условное, зарегистрированное в установленном порядке, наименование грузополучателя;
- Наименование пункта назначения; при отправке железнодорожным транспортом должно быть указано полное наименование станции и сокращенное наименование дороги назначения;
- Количество грузовых мест;
- Полное или условное, зарегистрированное в установленном порядке, наименование грузоотправителя;

При отправке на экспорт этикетки с маркировкой упаковочной единицы располагают на бочках – на обечайке с двух противоположных сторон. При перевозке катализатора в прямом железнодорожном сообщении повагонными отправками транспортную маркировку наносят с двух противоположных сторон упаковочной единицы не менее чем на 10 грузовых мест, которые размещают у двери вагона. При транспортировке катализатора INFRA S2 автомобильным транспортом вышеуказанную транспортную маркировку не наносят, кроме автомобилей, загружаемых совместно с другими видами грузов.

Транспортную маркировку наносят на русском или английском языках.

1.5.5. По ТН ВЭД России код катализатора INFRA S2 - 3815 19 900 0, Товарная позиция «Инициаторы реакций, ускорители реакций и катализаторы, в другом месте не поименованные или не включенные». Код

ОКПО катализатора INFRA S2- 3815 - 217490 9 «Катализаторы синтеза и других превращений органических веществ прочие».

2 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

2.1 Катализатор INFRA S2, изготовленный по настоящим техническим условиям, представляет собой гранулированный пористый материал от темно-серого до черного цвета, не пылящий, не дымящий на воздухе, не взрывоопасный, не имеющий запаха. Катализатор не кумулируется, не проникает в организм через поврежденную кожу.

2.2 Катализатор INFRA S2 не взаимодействует с водой и воздухом с образованием токсичных веществ.

2.3 Работа с катализатором не вызывает поражения центральной нервной системы у обслуживающего персонала, не воздействует на сердечно-сосудистую систему и кроветворные органы.

2.4 Катализатор INFRA S2 предназначен для работы в закрытых аппаратах, исключающих попадание пыли в рабочие помещения в количествах, превышающих предельно-допустимую концентрацию. Катализатор INFRA S1 оказывает вредное воздействие на организм человека в виде пыли, в состав

которой входят оксид алюминия, оксид кремния, оксид кобальта, углерод (графит).

Сведения о токсичности веществ, входящих в состав катализатора приведены в соответствии с ГН 2.2.5.1313-03 и приведены в Таблице 2.

				Габлица 2
Наименование вещества	Содержание, % масс.	ПДК, мг/м ³	Класс опасн ости	Особенности действия на организм
диАлюминий триоксид (в виде аэрозоля дезинтеграции)	44,0	ПДК _{рз} – - / б	4	Обладает раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки глаз, сенсибилизирующим действием. Наиболее поражаемые органы и системы: органы дыхания (депонируется).
Кобальт и его неорганические соединения	20,0	ПДК _{р.з.} – 0,05/0,01	1	Обладает раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки глаз. Обладает умеренным кумулятивным и сенсибилизирующим действием.
Кремния диоксид с содержанием SiO ₂ 10,0-70,0 % масс.	20,0	ПДК _{рз} – - / 2	3	Обладает раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки глаз, сенсибилизирующим действием. Наиболее поражаемые органы и системы: органы дыхания (депонируется), слизистые оболочки глаз.
Углерода пыли: в) другие ископаемые угли и углеподобные пыли с содержанием свободного диоксида кремния до 5% масс.	16,0	ПДК _{р.з.} – -/10	4	Обладает раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки глаз, сенсибилизирующим действием. Наиболее поражаемые органы и системы: дыхание (депонируется)

 2.5
 По степени воздействия на организм человека катализатор INFRA S2 согласно Экспертного заключения о токсичности и опасности вещества № 319-153/и-03/17-10586 от 10.04.2017, относится к малоопасным веществам

 4-го класса опасности.

2.6 Процесс получения катализатора INFRA S2 должен быть организован в соответствии с СП 2.2.2.1372-03, СП №5206-90.

2.7 Помещения, в которых проводятся работы с катализатором INFRA S2, должны быть оборудованы обще-обменной приточно-вытяжной вентиляцией с местными отсосами от мест возможного выделения пыли катализатора, отвечающей требованиям ГОСТ 12.4.021 и обеспечивающей состояние воздушной среды в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

2.8 Лица, занятые в производстве катализатора INFRA S2, должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты в соответствии с «Типовыми отраслевыми нормами бесплатной выдачи рабочим и служащим специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты»:

- костюм хлопчатобумажный по ГОСТ 27574, ГОСТ 27575;
- ботинки кожаные по ГОСТ 28507;
- рукавицы, комбинированные по ГОСТ 12.4.010;
- перчатки резиновые по ГОСТ 20010;
- очки защитные типа Г по ГОСТ Р 12.4.230.1;
- респираторы по ГОСТ 12.4.034 или иные средства защиты органов дыхания.

2.9 Все работающие с катализатором должны проходить предварительные (при поступлении на работу) и периодические медицинские осмотры в соответствии с действующим законодательством.

2.10 Меры оказания первой помощи при попадании катализатора на кожу или в глаза – обильное промывание водой.

3 ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

3.1 В целях защиты окружающей среды при производстве и использовании катализатора INFRA S2 необходимо оснащение мест выброса пыли в атмосферу пылеулавливающим оборудованием в соответствии с «Гигиеническими требованиями к обеспечению качества атмосферного воздуха населенных мест».

3.2 При транспортировке и эксплуатации катализатор находится в герметичных емкостях и аппаратах, возможность его выноса в окружающую среду исключена. Отработанный катализатор собирают в герметичную тару и направляют на переработку.

ПРАВИЛА ПРИЕМКИ И ОТБОРА ПРОБ

4.1 Катализатор INFRA S2 предъявляют потребителю партиями. Партией считается одновременно предъявляемый к сдаче и однородный по качеству катализатор в количестве не более 2 тонн. На каждую партию катализатора оформляется документ о качестве сертификат качества (паспорт).

4.2 Отбор проб готовой продукции производится любым пробоотборным устройством, исключающим разрушение продукта, сверху каждой бочки по 0,05 дм³.

4.3 Пробы, отобранные из бочек, входящих в данную партию, тщательно перемешиваются, после чего на делителе Джонсона составляются две средние пробы от партии в количестве 0,5 дм³.

4.4 Одну пробу используют для определения показателей качества в соответствии с таблицей 1 настоящих ТУ, а другую хранят в качестве арбитражной пробы. Срок хранения арбитражных проб заводомизготовителем – 2 года со дня выработки катализатора.

4.5 Пробы хранят в чистых сухих банках, бутылках или полиэтиленовых мешках с этикетками, на которых указывают:

– наименование предприятия;

- «Арбитражная проба»;
- наименование продукта;
- номер партии;

4

- номера бочек или контейнеров, входящих в партию;
- дату отбора;
- фамилию составителя пробы.

Крышки на банках (бутылках) и верхняя часть мешков должны быть обвязаны и опечатаны печатью ОТК завода.

4.6 В случае несоответствия результатов какого-либо испытания требованиям настоящих технических условий на пробе, отобранной вторично от той же партии, проводят повторные испытания по всем показателям. Результаты повторного испытания считаются окончательными.

5 МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

5.1 Определение массовой доли кобальта (Со) в приложении №1.

5.2 Определение массовой доли углерода (С) в приложении № 2.

5.3 Определение удельной поверхности (метод БЭТ) и объёма пор (общего) катализатора по физической сорбции азота в приложении № 3.

5.4. Определение индекса прочности катализатора при раздавливании в приложении № 4.

5.5. Определение массовой доли влаги в приложении № 5.

6 ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ

6.1 Транспортирование и хранение катализатора INFRA S2 – по ГОСТ 14192, ГОСТ 19433.

6.2 Катализатор INFRA S2 по ГОСТ 19433 не классифицируют, так как груз при транспортировке опасности не представляет.

6.3 Катализатор INFRA S2 транспортируют всеми видами транспорта (крытые вагоны, крытые автомашины) с обеспечением действующих правил перевозки грузов на транспорте, обеспечивающих целостность продукции. Попадание влаги в катализатор недопустимо.

6.4 Хранение катализатора производят в закрытой исправной таре в сухом месте.

7 ГАРАНТИИ ИЗГОТОВИТЕЛЯ

7.1 Изготовитель гарантирует соответствие качества катализатора INFRA S2 требованиям настоящих технических условий при соблюдении потребителем условий транспортирования и хранения.

7.2 Гарантийный срок хранения катализатора INFRA S2 – два года со дня изготовления.

7.3 После окончания гарантийного срока хранения определяют качество катализатора и продлевают срок годности на следующие два года.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

5.1 Определение массовой доли кобальта

5.1.1 Сущность метода

Метод основан на колориметрическом методе химического анализа с построением калибровочной кривой. Колориметрический метод основан на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через окрашенный раствор.

Предварительно готовят серию стандартных растворов с известным содержанием определяемого вещества. Измеряют оптическую плотность каждого раствора и строят градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от концентрации оксида кобальта в виде комплекса с нитрозо-P-солью, окрашенного в оранжевый цвет.

Светопоглощение раствора измеряют при λ =400 нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 50 мм. Интенсивность окраски прямо пропорциональна концентрации ионов кобальта в растворе пробы.

5.1.2 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, материалам, растворам. При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

- 5.1.2.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование:
- спектрофотометр «ПЭ 5300В» или фотоколориметр любого типа, с погрешностью определения коэффициента пропускания не более 1%;
- электропечь сопротивления, камерная, лабораторная типа СНОЛ или аналогичная обеспечивающая нагрев до 900 °C;
- блок подготовки образцов HotBlocks 36-well for 50 ml Sampels;
- пипетки вместимостью 2, 5, 10, 25 см³, ГОСТ 29228;
- бюретка 2 класса точности, вместимостью 10 см³, ГОСТ 29252;
- аналитические весы с погрешностью взвешивания до ± 0,0002г, ГОСТ 53228-2008;
- щипцы тигельные;
- тигель фарфоровый низкий № 3 и № 4, ГОСТ 9147;
- эксикатор 2-250, ГОСТ 25336;
- колбы мерные вместимостью 50, 100, 500, 1000 см³, ГОСТ 1770;
- стаканы типа В вместимостью 100, 400, 500 см³, ГОСТ 25336;
- цилиндры исполнения 1 или 3 вместимостью 250 или 500 см³, ГОСТ 1770;
- бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-091181;
- бумага фильтровальная синяя лента, 110 мм, ГОСТ 12026-76;
- 5.1.2.2 Материалы, реактивы и растворы:
- кислота азотная, ГОСТ 4461 х.ч.;
- кислота серная, ГОСТ 4204 х.ч., раствор 1:1;
- кислота соляная, ГОСТ 3118 х.ч., концентрированная, растворы 1:1, 1:2;
- кислота щавелевая, ГОСТ 22180 ч.д.а;
- кислота уксусная, ГОСТ 61 х.ч.;
- фтористоводородная кислота, ГОСТ 10484-78, х.ч.;
- кобальт азотнокислый, ГОСТ 4528 ч.д.а. «без никеля», с сод. Ni не более 0,005% масс.;
- оксид алюминия, ТУ 38.10216;
- алюминий сернокислый, ГОСТ 3758;
- нитрозо-P-соль, ТУ 6-09-07-1582, ч.д.а.0,1%-ный раствор;
- 1-нитрозо-2 нафтол ТУ 6-09-07-1581, ч.д.а.;
- вода дистиллированная, ГОСТ 6709;
- натрий уксуснокислый, ГОСТ 199, ч.д.а. 40%-ный раствор.
 - 5.1.3 Операции по подготовке к выполнению измерений
 - 5.1.3.1 Приготовление стандартного раствора «А»

Навеску 1,9421г Со(NO₃)₂*6H₂O, предварительно высушенного в эксикаторе над серной кислотой (плотностью 1,84 г/см³) в течение 24 часов, взвешивают с точностью до 0,0002 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в дистиллированной воде, добавляют раствор серной кислоты (1:1), до pH раствора не меньше 2, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Получают раствор «А», с концентрацией по оксиду кобальта 500*10⁻⁶ г/см³

5.1.3.2 Установка титра раствора «А» проводится весовым способом

5.1.3.2.1 Приготовление раствора 1-нитрозо-2 нафтола

Реактив взвешивают 2 г, с погрешностью 0,0002 г, растворяют в 75 см³ концентрированной уксусной кислоте при нагревании на водяной бане и разбавляют дистиллированной водой до 125 см³.

5.1.3.2.2 Алгоритм работы.

В стакан вместимостью 400-500 см³ пипеткой помещают 25 см³ раствора «А», добавляют 200 см³ дистиллированной воды, подкисляют 15 см³ концентрированной соляной кислоты, нагревают до кипения на электроплитке и приливают 25 см³ свежеприготовленного раствора 1-нитрозо-2 нафтола. Выпавший осадок выдерживают при температуре 90 ⁰С в течении 2 часов и фильтруют через фильтр «синяя лента». Осадок на фильтре промывают горячей соляной кислотой, разбавленной (1:2), затем водой.

Фильтр с осадком помещают в предварительно доведенный до постоянной массы тигель, подсушивают, засыпают осадок тонким слоем щавелевой кислоты и прокаливают при температуре (800+10)

⁰С. Прокаленный осадок охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

5.1.3.2.3 Титр азотнокислого кобальта в г/см³ (Т1) рассчитывают по формуле:

(a-B) * 0,936T1 =, V

где: а – масса тигля с осадком, г;

в – масса прокаленного тигля, г;

V – объём раствора азотнокислого кобальта, взятый на осаждение, см³;

0,936 - коэффициент пересчёта осадка на оксид кобальта;

Для установления титра раствора следует выполнить не менее 4 определений.

5.1.3.3 Приготовление раствора «Х».

Оксид алюминия 1,8 г, взвешивают с погрешностью 0,0002 г, помещают в стаканчик на 100 см³, растворяют в 20 см³ растворе серной кислоты (1:1). Охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³

5.1.3.4 Приготовление 0,1 % раствора нитрозо-Р-соли.

В стакане на 250 см³ взвешивают реактив 0,1 г, с погрешностью 0,0002 г, растворяют в 100 см³ дистиллированной воды и перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения.

5.1.3.5 Построение градуировочного графика

5.1.3.5.1 Для построения градуировочного графика из раствора «А» приготавливают раствор «Б»:

Исходный раствор «А» 5 см³ переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, добавляют 10-15 см³ раствора соляной кислоты (1:1), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают, получают раствор «Б», с концентрацией по оксиду кобальта 5*10⁻⁶ г/см³.

5.1.3.5.2 В шесть стаканов последовательно вносят раствор «Б» из бюретки:

- градуировочный S1 (2,5 мг/дм³)
 0,5 см³
- градуировочный S2 (5,0 мг/дм³)
 1,0 см³
- градуировочный S3 (10,0 мг/дм³) 2,0 см³
- градуировочный S4 (15,0 мг/дм³) 3,0 см³
- градуировочный S5 (20,0 мг/дм³) 4,0 см³
- градуировочный S6 (25,0 мг/дм³) 5,0 см³

Затем добавляют 2 см³ раствора «Х», 5 см³ дистиллированной воды, 3-4 капли раствора азотной кислоты (1:1), 5 см³ свежеприготовленного 0,1 % раствора нитрозо-Р-соли, 3 см³ 40 % раствора уксуснокислого натрия. Раствор кипятят 1 минуту. Затем добавляют 2 см³ азотной кислоты и повторно кипятят 1 минуту. После этого стаканы с раствором охлаждают под струей холодной воды, растворы переносят в мерные колбы вместимостью 50 см³, добавляют дистиллированную воду до метки, перемешивают и колориметририруют относительно холостой пробы на длине волны 400, в кювете длиной 50 мм.

По полученным значениям оптической плотности строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс количество оксида кобальта в 50 см³ колориметрируемого раствора, а по оси ординат – соответствующую величину оптической плотности.

Градуировочный график проверяют в день проведения анализа по трем точкам. При использовании новой партии реактивов график проверяют по всем точкам.

5.1.3.6 Приготовление холостой пробы

Холостая проба должна состоять из примесей (из тех же реактивов и в тех же количествах), входящих в анализируемую пробу, но без раствора «А», т.е. без солей кобальта.

5.1.4 Растворение катализатора 5.1.4.3 Получение рабочего раствора катализатора «Р».

Отбирают 5 см³ раствора «М» помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют дистиллированной водой, доводят до метки.

5.1.5 Проведение испытания

5.1.5.1 Из рабочего раствора катализатора «Р» отбирают 2 см³ и помещают в стаканчик вместимостью 100 см³. Добавляют все реактивы по п.5.1.3.5.2, но без растворов «Б» и «Х».

5.1.5.2 Колориметририруют относительно холостой пробы на длине волны 400 в кювете длиной 50 мм. Оптическую плотность растворов измеряют по отношению к холостому раствору.

5.1.5.3 Если подготовленный к фотометрированию раствор содержит осадок, или величина оптической плотности превышает величину оптической плотности раствора сравнения с содержанием CoO мг, испытания повторяют, используя меньший аликвотный объем основного раствора, приготовленного по п.5.1.4.1.

5.1.6 Обработка результатов

5.1.6.1 Массовая доля оксида кобальта (X) в % рассчитывают по формуле:

c * V *P* 100% X = -----,

a * r* V1

где с – количество оксида кобальта, найденного по градуировочному графику, г;

а – масса растворенного катализатора, г (по п.5.1.4.1)

V1 – объём анализируемого раствора (2), взятый на колориметрирование, см³;
V – объём разбавления (250) массы катализатора, см³;

Р – объём разбавления (100) рабочего раствора «Р», см³;

r – объём маточного раствора (5) «М», взятый для получения рабочего раствора «Р», см³;

5.1.6.2 Массовая доля кобальта (Y) в % рассчитывают по формуле

$$X * M2$$
$$Y = -----,$$
M1

где X – массовая доля оксида кобальта в катализаторе в %;

М1 - молекулярная масса оксида кобальта 74, 932;

М2 - молекулярная масса кобальта 58,933;

5.1.6.3 За результат испытания принимается среднее арифметическое двух определений, расхождение между которыми не превышает 0,2 %

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

5.2. Определение массовой доли углерода (С)

Метод определения массовой доли углерода в катализаторе основан на термо-гравиметрическом методе анализа. Массовая доля углерода определяется расчётным путём как разность между 100% и суммой значений зольности и летучих веществ в соответствии с ГОСТ 8295-73, ГОСТ 17818.3-90, ГОСТ 17818.4-90.

5.2.1 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, материалам, растворам

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

• электропечь сопротивления, камерная, лабораторная типа СНОЛ или аналогичная обеспечивающая нагрев (900 +10) 0С;

аналитические весы с погрешностью взвешивания до ± 0,0002г, ГОСТ 53228-2008;

- щипцы тигельные удлинённые;
- эксикатор 2-250, ГОСТ 25336;
- кальций хлористый, ГОСТ 450, х.ч.;
- стаканчик для взвешивания низкий, широкогорлый с притертой крышкой (бюкса) типа CH по ГОСТ 25336-82;

тигель фарфоровый низкий № 3, ГОСТ 9147;

5.2.2 Подготовка к испытанию

5.2.2.1 Устанавливают заданную температуру и скорость нагрева на терморегуляторе печи согласно инструкции по эксплуатации на печь.

5.2.2.2 Фарфоровый тигель, предварительно прокаливают до постоянной массы при 350 ^оС выдерживают 2 часа и охлаждают в эксикаторе.

5.2.2.3 Фарфоровый тигель, предварительно прокаливают до постоянной массы при 900 ^оС выдерживают 2 часа и охлаждают в эксикаторе.

5.2.3 Выполнение испытаний

5.2.3.1 Определение летучих веществ

5.2.3.1.1 Навеску образца 1-2 г взвешивают с погрешностью не более 0,0001 г в подготовленном тигле. 5.2.3.1.2 Тигель с образцом помещают в печь и прокаливают при температуре (350 + 5) °C в течении 1 часа. После прокаливания тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают с погрешностью не более 1 мг.

5.2.3.1.3 Тигель с образцом повторно помещают в печь и прокаливают при температуре (350 + 5) ⁰С в течении 20 минут, пока разница в массе при двух последовательных взвешиваниях не будет превышать 0,001 г. Для расчёта принимают последнее показание взвешивания.

5.2.3.2 Определение зольности

5.2.3.2.1 Навеску образца 1-2 г взвешивают с погрешностью не более 0,0001 г и в подготовленном тигле.

5.2.3.2.2 Тигель с катализатором помещают в печь и прокаливают при температуре (900 + 10) ⁰C в течении 2 часа. После прокаливания тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают с погрешностью не более 1 мг.

5.2.4 Обработка результатов

5.2.4.1 Массовую долю летучих веществ X (%) вычисляют по формуле:

$$(M1 - M2)^*100$$

X = ------,

мl – м бразиан та т

где: м1 – масса тигля с образцом до прокаливания, г;

м2 – масса тигля с образцом после прокаливания, г;

м – масса прокаленного тигля, г;

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, если расхождение между ними не превышает 0,3 %.

5.2.4.2 Массовую долю зольности К (%) вычисляют по формуле:

К = -----,

где: м1 – масса тигля с образцом до прокаливания, г;

м2 – масса тигля с образцом после прокаливания, г;

м – масса прокаленного тигля, г;

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, если расхождение между ними не превышает 0,5 %.

5.2.4.3 Массовую долю углерода в образце Р (%) вычисляют по формуле:

P = 100 - (K+X)

где К – массовая доля зольности, %;

Х - массовая доля летучих веществ, %;

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, если расхождение между ними не превышает 1,0 %.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Определение удельной поверхности и объёма пор катализатора

Настоящий метод устанавливает определение удельной поверхности, пористости катализаторов и пористых материалов на универсальном анализаторе.

Метод основан на измерении площади поверхности и размера пор на основании адсорбции и десорбции газа (обычно азота) на поверхности и в порах твердого тела на анализаторе Nova 1200е. Молекулы газа сталкиваются с чистой (дегазированной) поверхностью образца и либо отталкиваются, либо адсорбируются на ней. Время, за которое молекулы газа адсорбируются на поверхности, зависит от энергетики поверхности, физической и химической поверхности образца, газа и температуры.

5.3.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование, материалы, реактивы:

- универсальный анализатор Nova 1200е с программным управлением или аналогичный прибор;
- персональный компьютер с монитором;
- источник бесперебойного питания МАП Pro или аналогичный;
- стабилизатор напряжения модели TREK К2 или аналогичный;
- вакуумный компрессор;
- аналитические весы с погрешностью взвешивания до ± 0,0002г, обеспечивающие взвешивание пробирки с образцом ГОСТ 53228-2008;
- сосуд Дьюара СДП-16, с переливным устройством;
- колба-сосуд Дьюара для проведения испытания;
- ячейки измерительные кварцевые с заполняющим стержнем размером 6*268,5 мм, 9*268,5 мм;
- азот газообразный и жидкий, ГОСТ 9293;
- дистиллированная вода, ГОСТ 6709;
- этиловый спирт, ГОСТ 51652-2000

5.3.2 Операции по подготовке к выполнению измерений

5.3.2.1 Требование к посуде

5.3.2.1.1 Измерительные ячейки для образцов и заполняющие стержни предварительно моют горячей водой со специальным ёршиком, затем спиртом или ацетоном, дистиллированной водой и высушивают.

5.3.2.1.2 Выбор измерительной ячейки

Есть два фактора, влияющих на выбор ячейки для анализа - диаметр ячейки (размер сферической головки на конце ячейки) и количество образца.

Диаметр ячейки: выбирают наименьший диаметр ячейки, при котором обеспечивается удобное засыпание образца. Тонкие порошки анализируют в 6 мм ячейке (внутренний диаметр 4 мм). Большие частицы типа гранул и маленьких шариков анализируют в ячейке 9 мм (внутренний диаметр 7мм). Связные порошки анализируют в ячейках 9 или 12 мм. Ячейку 12 мм используют для анализа крупных частиц, которые не могут быть измельчены.

Всегда выбирают ячейку с головкой наименьшей внутренней площадью. Большие поверхностные области увеличивают время анализа.

Измерительная ячейка и заполняющий стержень должны соответствовать по диаметру.

5.3.2.2 Требование к образцам.

5.3.2.2.1 Образцы для определения удельной поверхности должны представлять собой твёрдое вещество в виде порошка или гранул.

5.3.2.2.2 Дегазация образца.

Все образцы подвергают дегазации перед анализом. Дегазацию образца проводят под вакуумом при температуре 300 ⁰Сдля очищения образца от влаги и примесей. Уровень вакуума дегазации установлен на значении 70 мм.рт.ст. Дегазация проходит от 3-х часов.

Взвешивают сухую чистую измерительную ячейку. Предварительно прокаленный образец насыпают в ячейку в количестве от 0,1 до 1 г (с расчётом получения общей площади поверхности от 2 до 50 м²) и взвешивают. Результаты всех взвешиваний записывают в журнал. Ячейку с образцом вставляют в карман нагревательной оболочки, закрепляют ее металлическим зажимом.

В станции дегазации (слева) снимают заглушку со штуцера и устанавливают измерительную ячейку. Включают дегазацию образца с дисплея прибора:

- нажимают кнопку 3 в главном меню для входа в контрольную панель;

- нажимают кнопку 2 в контрольной панели для входа в станции дегазации ;

- нажимают кнопку 1 в станции дегазации для выбора способа дегазации – вакуум;

Устанавливают переключатель температуры дегазации на нужное значение в градусах Цельсия. Температура дегазации для нанопорошков с ТРГ до 350 °C, чтобы образец не окислялся и не испарялся. Включают нагреватель соответствующего порта дегазации.

Увеличивают - уменьшают температуру нажатием соответствующих кнопок под табло.

5.3.3 Подготовка прибора

5.3.3.1 Подготовку прибора производят непосредственно перед испытанием в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Программное обеспечение позволяет оператору перед началом анализа ввести все данные: код оператора, номер аналитической станции, имена файлов настройки, номер ячейки, код пробы, комментарий, вес пробы и коррекцию веса пробы. Информацию сохранить и использовать при проведении анализа. Информация о всех действиях анализатора появляется на мониторе при включении окна "Operation"—"Show..".

5.3.3.2 Калибровка коллектора (манифолд). Заводская установка 20,00 см. Рекомендуется проверять с помощью специального стандартного образца с установленными параметрами в случае проведения ремонтных работ или при получении результатов на стандартных образцах, отличных от паспортных данных.

5.3.3.3 Калибровку ячеек проводят 1 раз на новых ячейках. Присваивают номер ячейке и стержню. В ячейку вставляют стержень, и устанавливают в станцию для анализа вместо заглушки. Входят в программу "NovaWin" и задают программу "Operation → Calubrat Cell". Вводят данные (номер ячейки и размеры ячейки) и нажимают на кнопку "Start". Анализатор проводит анализ ячейки, записывает данные по каждой ячейке в файл и использует их при анализе образцов.

5.3.4 Порядок проведения работы

5.3.4.1 Открывают баллон с азотом, устанавливают давление на 10 psi.

5.3.4.2 Включают вакуумный насос.

5.3.4.3 Включают питание прибора. При этом система проводит тестирование: на табло прибора выводится информация о давлении, мини сосуд Дьюара поднимется и опустится встроенным лифтом. По окончании тестирования, на табло будет титульная заставка прибора "Analyzator Nova 1200e". Запускают программу "NovaWin" на ПК.

5.3.4.4 В сосуд Дьюара наливают азот. При наливании жидкого азота соблюдают технику безопасности.

Сосуд Дьюара заполняют азотом до красной риски (примерно на 2,5 см ниже края колбы). При использовании жидкого азота (или другого охладителя) необходимо подождать 5 минут для установления равновесного состояния. Если по истечении этого времени жидкий азот все еще заметно кипит, это значит, что перед заливкой жидким азотом колбу нужно очистить. Если и после очистки колбы равновесное состояние не устанавливается в течении 5 минут и азот продолжает кипеть – колбу следует заменить. Из-за выкипания жидкого азота и снижения его уровня, в процессе анализа может потребоваться долить в колбу азот до метки. Убедитесь, что на шейке ячейки нет капель конденсата влаги. После прекращения кипения азота, сосуд Дьюара устанавливают в анализатор на место.

5.3.5 Анализ образца

5.3.5.1 Проверяют чистоту ловушек. Ловушки периодически по мере загрязнения моют ацетоном или дистиллированной водой, сушат в термостате и снова устанавливают на место.

5.3.5.2 После окончания дегазации, ячейка остывает в порту дегазации.

Отсоединяют ячейку и взвешивают ее. Полученный чистый вес высушенного и дегазированного образца записывают в журнал. Сразу после взвешивания в ячейку помещают стержень и устанавливают в станцию анализа (справа).

5.3.5.3 В верхней строке меню программы выбирают пункт "Operation" и нажимают на пункт "Start analysis".

Во вкладке "Common" вводят имя оператора, давление: барометрическое +10 мм.рт.ст., плотность образца прибор определяет автоматически при включении "measure".

Во вкладке "Station" имеется 4 вкладки "Sample", "Point", "Equlibrium", "Reporting".

Во вкладке "Sample" вводят необходимые данные по образцу:

-имя файла;

-имя образца;

-массу образца;

-номер измерительной ячейки;

-комментарии.

Во вкладке "Point" устанавливают тэги. Максимальное количество точек 100.

В графе "On" на ветви адсорбции задают 25 точек на диапазоне от 0,025 до 0,995 – галочки ставят напротив методов проведения анализа А, Т, Р;

На этой же ветви задают "тэги" на диапазоне от 0,025 до 0,35 ставят галочки напротив М, в максимальной точке 0,995 ставят галочку напротив V.

В графе "On" на ветви десорбции задают 24 точки на диапазоне от 0,99 до 0,1 – галочки ставят напротив методов проведения анализа D, T, P;

Выбранные точки сохраняем в файл нажав на кнопку "Save..". При следующем анализе данные подгружают, нажав на кнопку "Load.."

Во вкладке "Equlibrium" устанавливают

- допуск допустимого давления – 0,1 мм.рт.ст.;

- время установления равновесия – 60 сек;

- таймаут – 240 сек;

Во вкладке "Reporting" информация о виде сохранения отчёта и о подготовке образца.

Для начала анализа нажимают на кнопку "Start", она становится активной (зеленой). В случае неактивности кнопки "Start" проверить корректность введенных данных: наличие одноименного файла, формат массы образца и др.

5.3.5.4 Время испытания образцов индивидуальное для каждого образца и зависит от размера ячейки, количества образца и объёма пор.

5.3.6 Анализ результатов.

5.3.6.1 Многофункциональное программное обеспечение управляет процессом анализа, сбором данных, сохранением полученных результатов и выдачей отчетов. Программа автоматически вычисляет площадь поверхности образца, размер и объем пор, и распределение пор по радиусам с помощью методов БЭТ (BET), ВЈН и другими методами.

Результаты анализа представляют в виде таблицы или графика изотермы адсорбции (десорбции) и рассчитанные из неё значения.

Для открытия файлов с результатами на открытом графике изотермы, правой кнопкой мыши вызывают контекстное меню. Из перечня выбирают: сводную таблицу "tables" — "Area Volume Summary" или другие таблицы. Аналогичным способом выбирают графики "graph" — "BET — Multi Point BET Plot", "BJH method — adsorption — dV(d)", "BJH method — desorption — dV(d)" или другой необходимый график

5.3.6.2 Данные образца (масса, радиус/диаметр пор, состав адсорбента и другие) при необходимости корректируют. Также на открытом графике изотермы, правой кнопкой мыши вызывают контекстное меню, выбирают "Data Redaction Parameter". Во вкладке "Units/Display" выбирают единицы измерения для размера пор, во вкладке "Adsorbent" - состав носителя "охудеп/zeolite".

5.3.6.3 Для получения расширенной информации другими методами вносят изменения в теги на имеющихся графиках изотермы с адсорбцией и десорбцией.

5.3.7 Точность метода

Допускаемые отклонения параллельных измерений не должны превышать 5 %.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Определение индекса прочности катализатора при раздавливании

Настоящим методом определяют механическую прочность катализатора. Данный метод основан на измерении нагрузки, необходимой для разрушения гранулы путем сжатия ее в условиях нагружения с постоянной скоростью.

5.4.1 Средства измерения, вспомогательные устройства, материалы:

прочномер катализаторов ЛинтеЛ ПК-21-0,15, или любой другой прибор, позволяющий определить разрушающее усилие при раздавливании изделий, заключенных между двумя параллельными плоскостями с относительной погрешностью не более 4%;

• печь электрическая, обеспечивающая нагрев и поддержание температуры 110 °C;

- пинцет;
- тигли низкие 6 по ГОСТ 9147;
- эксикатор 2-250, ГОСТ 25336;
- кальций хлористый, ГОСТ 450, х.ч.;
- бумажная прокладка под кассету.

5.4.2 Подготовка к выполнению измерений

5.4.2.1 Подготовка пробы

Перед определением прочности образцы испытуемого катализатора прокаливают. Для этого отобранную порцию средней пробы гранул (в виде цилиндров) высыпают в тигель, помещают в электропечь при комнатной температуре, и прокаливают при температуре 110 °С в течение 2 часов. Сразу после окончания прокалки тигель переносят в эксикатор, остужают и испытывают гранулы на прочность в течении часа.

5.4.2.2 Подготовка прибора

Подготовку прибора производят непосредственно перед испытанием в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Испытания проб катализатора INFRA S2 проводят с помощью штока с плоской поверхностью.

5.4.3 Выполнение измерений

5.4.3.1 Для определения прочности следует раздавить по 20 гранул. Подготовленные к испытанию гранулы пинцетом укладывают в ячейки кассеты на ребро. В процессе испытания после разрушения каждой гранулы на дисплее появляются значение усилия разрушения и номер измерения.

Испытания гранул проводят минимум на 2 сериях опытов раздавливая по 24 гранулы. После раздавливания каждой гранулы необходимо следить за состоянием штока, исключая прилипания остатков от предыдущего испытания и при необходимости быстро очистить шток кисточкой.

5.4.3.2 Если при испытании гранул прочномер зафиксировал результат сразу же, как только шток прибора коснулся гранулы, но разрушение образца не произошло, то испытания игнорируются.

5.4.3.3 Если нагрузка на образец достигла величины предела измерения прочномера, а разрушения образца не зафиксировано, испытание также игнорируется.

5.4.3.4 Результаты испытаний, полученные в условиях пластической деформации гранул (расплющивание), из обработки исключают.

5.4.3.5 Если прочномер по какой-либо причине не зафиксировал результат испытания, проводят дополнительные испытания. Для продолжения испытания и набора необходимого количества испытаний, в ячейки кассеты, начиная с 1ой, устанавливают новые гранулы, и нажимают «пуск».

5.4.4 Обработка результатов измерений

5.4.4.1 Прочностью гранулы называется величина нагрузки, необходимой для раздавливания данной гранулы. Прочность катализатора INFRA S2 (P) выражается в кг/гранулу.

Средней прочностью гранул называется среднее арифметическое из прочности всех 20 гранул, отбрасывая 2 минимальных и 2 максимальных результата.

Среднюю прочность гранул Р_{ср}, кг/гранулу, вычисляют по формуле:

$$P_{cp} = \frac{P_1 + P_2 + \ldots + P_N}{N},$$

где P₁; P₂;...P_N – единичные измерения прочности;

N – число измерений.

5.4.4.2 Прочность катализатора Р вычисляют как среднее арифметическое прочности двух серий испытаний катализатора:

$$P = \frac{P_{cp_1} + P_{cp_2}}{2},$$

где P_{cp1}, P_{cp2} – прочность серии испытаний.

5.4.5 Точность метода

Два результата измерения, полученные одним исполнителем, признаются достоверными (при доверительной вероятности 0,95), если расхождение между ними г, кг/гранула, не превышает величины 0,2Рср, кг/гранулу.

5.4.5.1 Минимальную механическую прочность определяют, как среднее арифметическое из четырёх наименее прочных гранул, и максимальную механическую прочность, как среднее арифметическое из четырёх наиболее прочных гранул. Если испытуемый образец однороден по прочности, то максимальное и минимальное значение прочности близки к средней прочности.

5.4.5.2 За результат испытания принимают среднее арифметическое значение двух индексов прочности по каждой серии испытаний, расхождение между которыми не превышает 0,2 кг/гранулу.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

5.5 Определение массовой доли влаги

5.5.1 Сущность метода

Метод основан на определении разности веса до и после высушивания исследуемого образца:

- для определения влаги образец сушат при температуре 110 <u>+</u> 2 ⁰С в течении 2 часов;

5.5.2 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, материалам, реактивам:

- низкотемпературная лабораторная электропечь сопротивления, или сушильный шкаф, обеспечивающий нагрев (110 +2) ⁰C;
- аналитические весы с погрешностью взвешивания до ± 0,0002г, ГОСТ 53228-2008;
- эксикатор 2-250, ГОСТ 25336;
- кальций хлористый, ГОСТ 450, х.ч.;
- стаканчик для взвешивания низкий, широкогорлый с притертой крышкой (бюкса) типа СН по ГОСТ 25336-82;

5.5.3 Подготовка к испытанию

5.5.3.1 Устанавливают заданную температуру и скорость нагрева на терморегуляторе печи согласно инструкции по эксплуатации на печь.

5.5.3.2 Пустой стаканчик для взвешивания с открытой крышкой помещают в сушильный шкаф и высушивают в течении 2 часов при 110 °С. Закрывают стаканчик крышкой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с погрешностью не более 1 мг.

5.5.4 Выполнение испытаний

5.5.4.1.1 Навеску испытуемого образца 1-2 г взвешивают с погрешностью не более 0,0001 г равномерно распределяют на дне бюкса.

5.5.4.1.2 Бюкс с испытуемым образцом с открытой крышкой помещают в печь и высушивают при температуре (110 ± 2) ⁰С в течении 2 часов.

5.5.4.1.3 По истечении времени: стаканчик закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе, и взвешивают с погрешностью не более 1 мг.

5.5.4.1.4 Нагревание и охлаждение продолжают до тех пор, пока результаты двух последних взвешиваний с интервалом, включающим нагревание в течение минимум 30 минут, не будут отличаться более чем на 5 мг.

5.5.5 Обработка результатов

Массовую долю влаги образца В (%) вычисляют по формуле:

$$(M_1 - M_2) * 100$$

B = -----, $M_1 - M$

где: м₁ – масса бюкса с навеской образца до высушивания, г;

м₂ – масса бюкса с навеской образца после высушивания, г;

м – масса просушенного бюкса, г;

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, если расхождение между ними не превышает 0,2 %.

Нормативные ссылки

ГОСТ 61-75	Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия
ГОСТ 199-78	Реактивы. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
ГОСТ 3118-77	Реактивы. Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 3758-75	Реактивы. Алюминий сернокислый 18-водный. Технические условия
ГОСТ 4204-77	Реактивы. Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4461-77	Реактивы. Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 4528-78	Реактивы. Кобальт (II) азотнокислый 6-водный. Технические условия
ГОСТ 5789-78	Реактивы. Толуол. Технические условия
ГОСТ 6613-86	Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия.
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия.
ГОСТ 9147-80	Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.
ГОСТ 9932-75	Реометры стеклянные лабораторные. Технические условия.
ГОСТ 12433-83	Изооктаны эталонные. Технические условия
ГОСТ 13950-91	Бочки стальные сварные и закатные с гофрами на корпусе. Технические условия
ГОСТ 14192-96	Маркировка грузов.
ГОСТ 18300-87	Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия.
ГОСТ 19433-88	Грузы опасные. Классификация и маркировка
ГОСТ 20010-93	Перчатки резиновые технические. Технические условия
ГОСТ 22180-76	Реактивы. Кислота щавелевая. Технические условия
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.
ГОСТ 26319-84	Грузы опасные. Упаковка
ГОСТ 27574-87	Костюмы женские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия.
ГОСТ 27575-87	Костюмы мужские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия.

ГОСТ 28507-90	Обувь специальная кожаная для защиты от механических воздействий.
ГОСТ 29227-91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 29252-91	Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 2. Бюретки без установленного времени ожидания
ГОСТ 51652-2000	Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия.
ГОСТ 12.1.005-88	Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно- гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
ГОСТ 12.1.007-76	Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности
ГОСТ 12.4.010-76	Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования
ГОСТ Р 12.4.230.1-2007	Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты глаз. Общие технические требования
ГОСТ 12.4.021-75	Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования
ГОСТ 12.4.034-2001	Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Классификация и маркировка
OCT 38.01130	Катализаторы гидроочистки. Методы испытания. Методы испытаний.
ТУ 2297-001-54011141-01	Бочки полиэтиленовые