

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

На правах рукописи



КУЛЬЧАКОВСКАЯ ЕКАТЕРИНА ВЛАДИМИРОВНА

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

02.00.15 — Кинетика и катализ

Научный руководитель:

д.х.н., Мордкович Владимир Зальманович

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 2018

Выражаю глубокую и искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. Мордковичу Владимиру Зальмановичу за предоставленную интересную тему для исследований, постоянную помощь, внимание и интерес к работе. Отдельно выражаю благодарность к.х.н. Синёвой Л. В. за оказанную помощь и каждодневную поддержку в работе. За помощь при выполнении отдельных экспериментов и участие в обсуждении результатов приношу глубокую благодарность сотрудникам ФГБНУ ТИСНУМ отдела новых химических технологий и наноматериалов и лично к.т.н. Грязнову К. О., к.ф-м.н. Ермолаеву В. С., к.х.н. Соломонику И. Г., Асалиевой Е. Ю., Ермолаеву И. С. А также сотрудникам катализаторной фабрики INFRA Синичкиной С. Г., Панферову А. В. и Чугуновой Л. М. за помощь в проведение физико-химических исследований и консультации при интерпретации полученных результатов.

Введение-----	5
1. Литературный обзор -----	9
1.1 Синтез Фишера–Тропша -----	9
1.1.1 Общие сведения -----	9
1.1.2 Продукты синтеза Фишера–Тропша -----	18
1.2 Требования, предъявляемые к компонентам топлив-----	21
1.3 Катализаторы синтеза Фишера–Тропша-----	26
1.3.1 Традиционные кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша -----	27
1.3.2 Традиционные носители-----	31
1.3.3 Катализаторы на основе скелетного кобальта -----	33
1.4 Цеолиты-----	35
1.4.1 Гидрофобность и гидрофильность цеолитов -----	42
1.4.2 Применение цеолитов-----	50
Применение цеолитов в гидропереработке высокомолекулярных продуктов синтеза Фишера-Тропша -----	52
Использование свойств гидрофобности и гидрофильности цеолитов-----	54
1.5 Влияние воды на кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша -----	56
1.6 Применение цеолитов в синтезе Фишера–Тропша -----	59
2. Экспериментальная часть -----	68
2.1 Методика приготовления композитных цеолитсодержащих кобальтовых катализаторов-----	68
2.1.1 Приготовление композитных катализаторов методом пропитки -----	68
2.1.2 Приготовление композитных катализаторов методом влажного смешения компонентов -----	71
2.1.3 Методика катионирования и декатионирования цеолитов -----	73
2.2 Изучение структурных параметров пористых систем адсорбционным методом-----	74
2.3 Определение прочности образцов -----	75
2.4 Методика определения содержания металлического алюминия -----	76
2.5 Методика проведения синтеза Фишера–Тропша -----	76
2.5.1 Активация -----	77
2.5.2 Разработка -----	77
2.5.3 Оптимизация -----	77
2.6 Методика проведения хроматографического анализа реагентов и газообразных продуктов синтеза Фишера–Тропша -----	79
2.7 Методика анализа углеводородов C5+-----	80
2.8 Методика проведения экспериментов по исследованию превращений синтетической нефти на цеолитах -----	81
2.9 Основные показатели СФТ и экспериментов по исследованию превращений синтетической нефти на цеолитах -----	81

3.	Результаты и обсуждение	83
3.1	Влияние способа введения кобальта в состав катализатора	83
3.1.1	Физико-химические исследования образцов	83
	Природа цеолитов	83
	Анализ пористой системы катализаторов	84
	Определение прочности катализаторов	86
3.1.2	Пропиточные катализаторы	88
	Влияние температуры синтеза	88
	Влияние объемной скорости синтез-газа	94
	Состав углеводородов C ₅ ⁺	101
3.1.3	Катализаторы смешения	106
	Влияние температуры синтеза	106
	Влияние объемной скорости синтез-газа	112
	Состав углеводородов C ₅ ⁺	118
3.1.4	Содержание металлического алюминия в катализаторах	123
3.1.5	Сравнительный анализ показателей синтеза и состава углеводородов C ₅ ⁺ в зависимости от способа приготовления катализатора и свойств цеолита	126
3.2	Влияние содержания цеолита CaA на основные показатели СФТ и состав продуктов	131
	Анализ пористой системы катализаторов	131
	Влияние температуры синтеза	132
	Влияние объемной скорости синтез-газа	137
	Состав углеводородов C ₅ ⁺	143
3.3	Влияние степени катионирования на основные показатели СФТ и состав продуктов	149
	Анализ пористой системы катализаторов	149
	Влияние температуры синтеза	151
	Влияние объемной скорости	155
	Состав углеводородов C ₅ ⁺	161
3.4	Влияние типа и формы цеолита на механизм превращения синтетической нефти - 167	
3.5	Сравнительный анализ синтетической и минеральной нефти	170
4.	Заключение	171
5.	Выводы	175
	Список литературы-	176

Введение

Актуальность темы исследования. Синтез Фишера–Тропша (СФТ) — основная стадия технологии получения жидких топлив высокого качества из углеродсодержащего сырья. Это гетерогенный каталитический процесс превращения смеси CO и H₂ (синтез-газа) в органические вещества, которые затем могут быть переработаны как в топливо, так и в сырьё для органического синтеза. Актуальность развития технологий на основе СФТ определяется в настоящее время рядом факторов, прежде всего необходимостью утилизировать нетрадиционные углеродсодержащие ресурсы (попутный газы нефтедобычи, биомассу и т.д.) и ужесточением требований к характеристикам моторных топлив. Наиболее остра проблема утилизации попутного газа, добываемого вместе с нефтью (ПНГ). Она связана с необходимостью улучшения экологической обстановки в районе нефтедобычи и с задачей экономии ископаемого органического сырья. Для решения экологических проблем практически во всех развитых странах мира принимаются меры по регулированию выбросов в атмосферу вредных компонентов отработанных газов автомобилей. В связи с этим современной и актуальной является задача разработки процессов с использованием альтернативных источников для получения углеводородов топливного ряда, содержание вредных примесей в которых минимально, а групповой состав обеспечивает показатели, удовлетворяющие требования к моторным топливам. Более того, возможность варьировать состав получаемых углеводородов позволит снизить затраты на дополнительные операции по облагораживанию топливных фракций.

Технология GTL (gas-to-liquid) традиционно включает в себя три стадии: 1) получение синтез-газа с заданным отношением H₂/CO из ПНГ; 2) синтез углеводородов из синтез-газа — синтез Фишера–Тропша и 3) стадии переработки тяжелых фракций с целью получения целевого продукта — синтетической нефти.

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

В условиях синтеза Фишера–Тропша растущая цепочка атомов углерода химически связана с поверхностью катализатора. Эта связь разрывается в результате β-элиминирования с образованием α-олефина или вследствие α-гидрирования с образованием линейного парафина.

Последний не проявляет реакционной способности в условиях СФТ и не принимает участия во вторичных превращениях. Однако α -олефины могут частично гидрироваться, а также вновь включаться в рост цепи после реадсорбции. Цеолиты благодаря своим свойствам способны катализировать вторичные превращения углеводородов. В литературе описан ряд возможных механизмов участия олефинов в превращениях углеводородов в присутствии катализаторов на основе цеолитов. Сочетание в катализаторе свойств активного металла СФТ и цеолита позволяет варьировать состав продуктов, образующихся из СО и Н₂.

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

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

Цель и задачи работы

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

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- разработать композитные катализаторы синтеза Фишера–Тропша, которые содержат цеолиты, отличающиеся типом и формой;
- исследовать физико-химические характеристики, приготовленных катализаторов;
- провести каталитические исследования, приготовленных катализаторов
- установить влияние типа и формы цеолита, входящего в состав композитного катализатора, на основные показатели синтеза и состав образующихся в синтезе Фишера–Тропша продуктов.

Научная новизна и практическая значимость

Впервые проведено сравнительное исследование гранулированных композитных кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша, содержащих цеолиты различных типов (BEA, FAU, LTA) в катионированных щелочными (K^+ , Na^+) и щелочноземельными (Ca^+) металлами формах. Показано, что введение в состав кобальтовых катализаторов СФТ цеолитов в катионной форме позволяет получать синтетическую нефть, обогащенную углеводородами дизельной фракции, из CO и H_2 непосредственно на выходе реактора СФТ.

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

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

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

Показано, что вода синтеза участвует во вторичных превращениях углеводородов, образовавшихся на кобальтсодержащих центрах, что позволяет варьировать состав синтетической нефти.

Показана и обоснована возможность снижения негативного влияния воды — продукта синтеза Фишера–Тропша — на деградацию теплопроводящей добавки (металлического алюминия). Показана возможность использования кобальтовых катализаторов на основе катионных форм цеолитов в трубчатых реакторах со стационарным слоем. Полученные в диссертационной работе результаты являются практически значимыми и были использованы при разработке промышленных катализаторов INFRA S1 и INFRA S2, принадлежащих компании ООО ИНФРА.

Личный вклад соискателя. Соискателем самостоятельно выполнены поиск и систематизация литературных данных по теме диссертационной работы, приготовление носителей и катализаторов с последующим их формованием в экструдере, введение активного компонента смешением и пропиткой, анализ и интерпретация результатов физико-химических исследований приготовленных образцов, проведение синтеза Фишера–Тропша в лабораторном реакторе ФТ, хроматографический анализ состава продуктов синтеза, обработка полученных результатов и их систематизация.

Формулирование темы, постановка исследовательских задач, анализ полученных результатов и их обобщение, формулирование результатов и выводов проводились совместно с научным руководителем.

Степень достоверности и апробация

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

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

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

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 206 стр. машинописного текста, содержит 25 таблицу и 107 рисунков. Список цитируемой литературы включает 356 наименований. Работа состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы.

1. Литературный обзор

1.1 Синтез Фишера–Тропша

1.1.1 Общие сведения

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

- 1) GTL (Gas to liquids) — источником сырья является газ (природный, попутный нефтедобычи, сланцевый и т.д.);
- 2) CTL (Coal to liquids) — уголь и другие твердые горючие ископаемые;
- 3) BTL (Biomass to liquids) — биомасса.

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

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

Технологическое решение второй стадии — СФТ — зависит от желаемых свойств получаемых продуктов. Синтезом Фишера–Тропша можно получить смесь углеводородов любого строения, кроме ацетилена, или смесь углеводородов и кислородсодержащих соединений [3]. На кобальтовых катализаторах обычно получают высокомолекулярные твердые углеводороды — т.н. воски — с числом атомов углерода 19 и более. Однако в случае синтеза жидких углеводородов,

так называемой «синтетической нефти» — смеси углеводородов с температурой кипения до 450 °С — процесс GTL сокращается на одну стадию. В настоящее время в промышленности реализованы только технологии с получением высокомолекулярных соединений, которые требуют дополнительной третьей стадии [1–2].

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

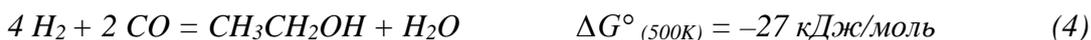
Синтез углеводородов из CO и H₂ — сильно экзотермическая реакция: на 1 моль CO, превращающегося в условиях реакции, выделяется 146–176 кДж тепла [6]. Поскольку распределение продуктов реакции сильно зависит от температуры, важным фактором при осуществлении процесса является отвод тепла. Для этого необходимы катализаторы не просто активные в синтезе, но и термически стабильные, чтобы предотвратить локальные перегревы и, следовательно, деактивацию катализатора из-за спекания и сажеобразования.

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

Для отвода тепла СФТ авторы работы [8] предложили использовать монолитный катализатор на основе металлических добавок с разной теплопроводностью: алюминий (чистота > 99 %) и сплав железа с хромом (Fecralloy). Монолиты были приготовлены путем прокатки чередующихся плоских и гофрированных листов в цилиндры диаметром 16 мм и длиной 30 мм с общим объемом монолита 6,03 см³. Суспензию Co-Re/Al₂O₃ наносили на металлическую подложку для получения покрытия состава: 20 мас.% Co-0,5 мас.% Re / Al₂O₃. СФТ проводили в трубчатом реакторе при 220–250 °С и 2 МПа. Скорость синтез-газа с мольным отношением H₂/CO = 2 составила 3 и 6 нл/Г_{кат}·час. Использование такого катализатора позволило увеличить производительность в 4 раз без изменений селективности образования метана (28 %). Селективность образования углеводородов C₅₊ составила не менее 56 %. Авторы полагают, что достигнутые результаты объясняются использованием металл-содержащих монолитных структур, улучшающих теплообмен и повышающих длительность эксплуатации катализатора по сравнению с керамическими монолитами. Однако катализаторы на основе подобных материалов обладают

рядом существенных недостатков, в частности, низкой удельной активностью и сложностью закрепления активных компонентов на гладкой металлической поверхности.

Гидрирование CO с образованием углеводородов является термодинамически выгодным [9]. Если сравнить значения свободных энергий (ΔG°), можно заметить, что реакции, которые протекают с образованием воды, являются наиболее выгодными (1,3,5).



Термодинамически из CO и H₂ возможно образование углеводородов с любым числом атомов углерода, любого вида и строения (за исключением ацетилена) [4, 5]. Поскольку в СФТ идет образование продуктов через большое количество независимых друг от друга последовательных и параллельных реакций, термодинамическую вероятность образования продуктов можно оценить только по расчетам их общего равновесия. Однако в синтезе Фишера–Тропша число таких реакций теоретически не может быть ограничено, поэтому расчеты такого типа проводить было бы неверно. На этом основании при расчете термодинамики СФТ исходят из предположения о независимости отдельных реакций друг от друга. Например, в работе [10] было опубликовано подробное описание термодинамики СФТ с учетом всех реакций, а также фазовых состояний катализатора.

Действительное распределение продуктов в синтезе Фишера–Тропша, тем не менее, существенно отличается от распределения, оцениваемого термодинамически. Каждая из реакций протекает по определенному пути, который задается кинетикой процесса, а на распределение продуктов могут оказывать влияние как состав катализаторов, так и условия процесса. Химическое превращение смеси CO и H₂ приводит к образованию исключительно широкой смеси соединений углеводородов, состоящей из различных гомологических рядов.

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

В общем виде процесс включает в себя следующие стадии:

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

5. десорбцию продуктов с поверхности катализатора.

Зарождение углеводородной цепи начинается с одновременной хемосорбции оксида углерода и водорода на поверхности катализатора [11]. Оксид углерода в этом случае соединяется углеродным атомом с металлом, вследствие чего ослабляется связь С–О и облегчается взаимодействие СО и Н₂ с образованием первичного комплекса. На следующей стадии происходит дальнейшее ступенчатое присоединение поверхностного соединения, несущего один углеродный атом, и углеводородная цепочка удлиняется. Рост цепи заканчивается в результате десорбции, гидрирования или взаимодействия растущей цепочки с продуктами синтеза, то есть происходит так называемый обрыв цепи.

Авторы работы [12] исследовали процесс гидрирования СО на нанесенных катализаторах Со/Аl₂О₃ (1, 3, 10 и 15 мас. % Со) с целью изучения механизма адсорбции молекулы СО. На основании полученных результатов они предположили, что реакция гидрирования СО может протекать по двум механизмам, основанным на:

1. диссоциативной адсорбции СО на металле, за которой следует гидрирование углерода с образованием метана. По мнению авторов работы [13], образующийся здесь в результате диссоциации СО адсорбированный кислород способен взаимодействовать с оксидом углерода с образованием СО₂ или с водородом с образованием воды.
2. спилловере СО и Н₂ на носитель, на котором происходит образование комплекса СОН_х. Далее этот комплекс диффундирует на металлическую составляющую катализатора, где разлагается и гидрируется с образованием метана.

В работе [14] было высказано предположение, что на центрах, где протекает вторая реакция, адсорбция СО носит ассоциативный характер, причем в зависимости от природы катализатора и условий реакции молекулярные формы ассоциата могут заметно различаться (рис. 1):

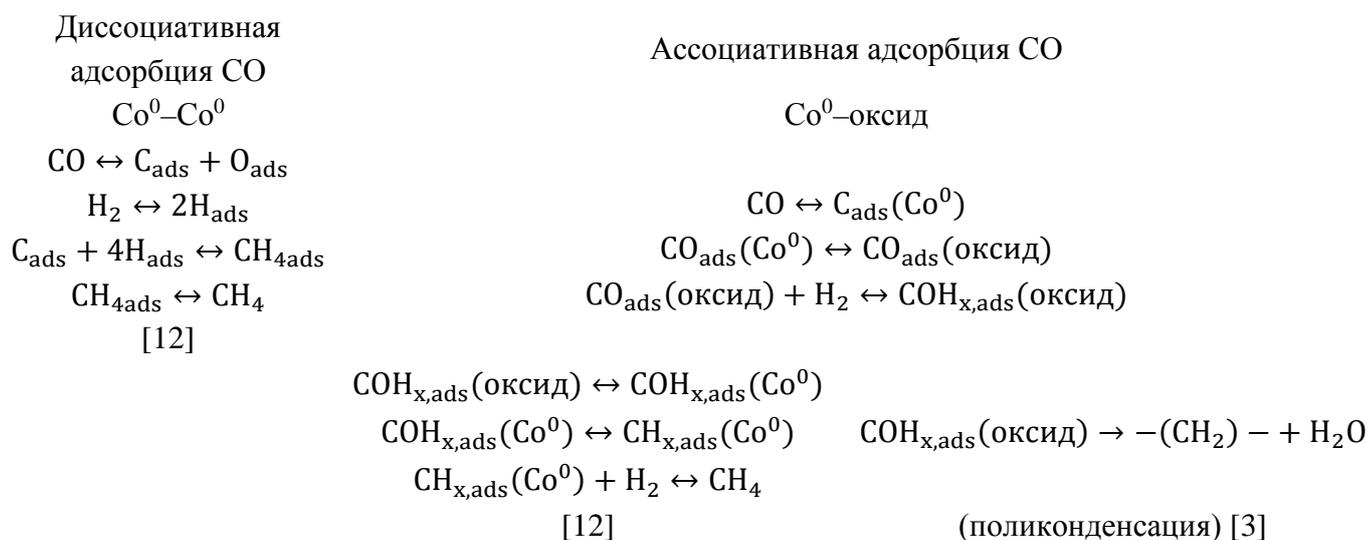


Рисунок 1. Механизм синтеза углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовых катализаторах.

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

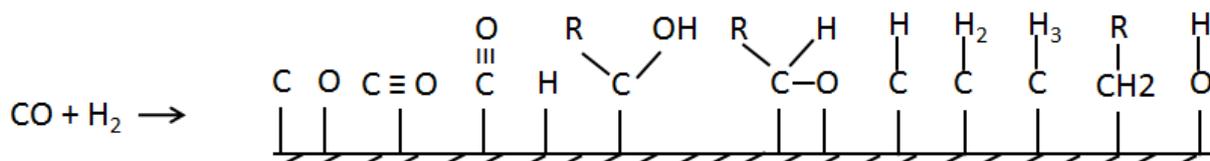


Рисунок 2. Формы адсорбированного на металле монооксида углерода [15]

На стадии инициирования цепи на поверхности катализатора могут образовываться различные комплексы, например, COH_x и CH_x -фрагменты, каждый из которых может вступать в реакцию полимеризации. Авторами работы [16] было подтверждено экспериментально, что эти радикалы могут взаимодействовать и с растущими углеводородными цепями. В работе [3] делается предположение о том, что радикалы CH_x и COH_x могут взаимодействовать и между собой (рис. 1). Кроме того, роль металлического кобальта в процессе полимеризации не ограничивается только адсорбцией CO , он участвует также в активации водорода и его транспорте к центру полимеризации. Таким образом, авторами делается вывод о том, что полимеризация частиц CH_x может протекать и на оксидной составляющей активного центра, в качестве которой выступает кислотный центр. Катализаторы, не содержащие кислотных центров, не способны катализировать реакции образования углеводородов из CO и H_2 , так как не содержат на своей поверхности центров полимеризации.

В литературном обзоре [15] обобщены некоторые экспериментальные данные [17–22] на основе которых предлагаются различные механизмы образования линейных углеводородов из CO и H_2 . За последние 10 лет опубликовано несколько обзоров о механизмах гидрирования CO в углеводороды, в основе которых лежит математическое моделирование [23–24].

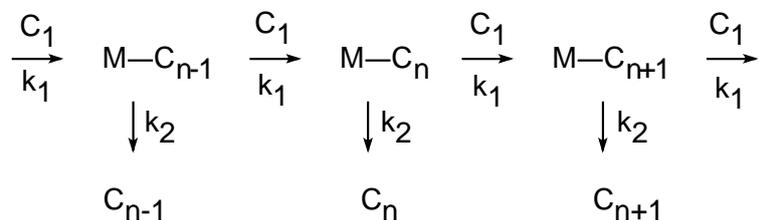
В основе каждого из предлагаемых механизмов лежит предположение, что в результате взаимодействия CO и H_2 могут образовываться фрагменты C_1 [25]. Полимеризация может протекать тремя путями в зависимости от состава комплекса C_1 , на этой основе были предложены соответствующие механизмы. Главное их отличие состоит в типе частиц, которые внедряются в растущую цепь. В случае полимеризационно-конденсационного — $\text{C}_{1,adc}$ — это кислородсодержащий фрагмент, в случае карбидного механизма — это CH_x , а в случае механизма включения CO — CO . На основании проведенных экспериментальных исследований [26–27], а также последних достижений в вычислительной химии [1, 23–24, 28, 29–34] исследователи пришли к выводу, что последние две модели наиболее адекватно описывают механизм образования линейных углеводородов из CO и H_2 . Однако в рамках указанных моделей

единственными продуктами синтеза Фишера–Тропша являются нормальные парафины, распределение которых подчиняется кинетике полимеризации.

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

Несмотря на большое количество работ, направленных на поиск механизмов, по которым протекает образование продуктов СФТ, ни один из предложенных механизмов не дает исчерпывающее объяснение одновременного образования всех возможных продуктов реакции. Рядом исследователей [11, 45–46] были предложены новые, более сложные модели, которые в своем большинстве представляют комбинацию трех основных моделей. Такие модели должны учитывать фактически наблюдаемые отклонения от идеального распределения Шульца–Флори–Андерсона, в том числе высокий выход метана, низкий выход этилена и снижение отношения олефин/парафин с увеличением углеродного числа.

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



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

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

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

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

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

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

Спустя 15 лет после публикации работ Шульца и Флори, Фридель, Андерсон и Сторч в своей работе [50] показали возможность применения обоих уравнений для описания молекулярно-массового распределения продуктов синтеза Фишера–Тропша. Молекулярно-массовые распределения продуктов СФТ, рассчитанные по уравнениям (7) и (8), близки при больших степенях полимеризации ($\alpha > 0,5$) [4, 47], поэтому оба уравнения можно применять с одинаковым успехом. В настоящее время в русскоязычной литературе используется термин распределение или модель Шульца–Флори–Андерсона, а в иностранной — Anderson–Schulz–Flory или ASF.

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

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

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

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

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

При синтезе бензина желательно, чтобы во фракции C_5 – C_{10} присутствовали разветвленные углеводороды; для использования продуктов синтеза в отоплении необходимым является высокое

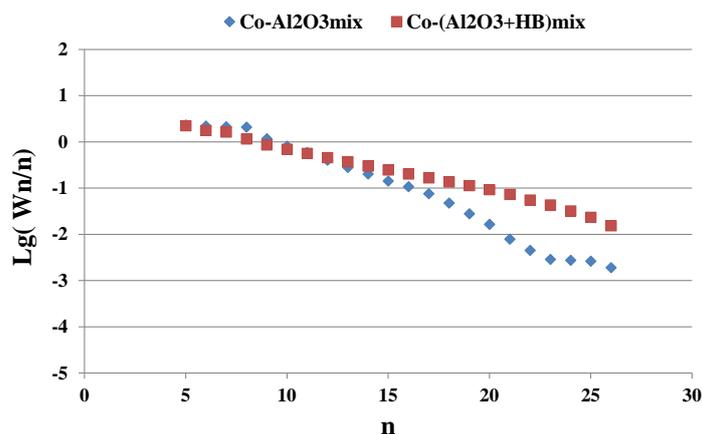


Рисунок 3. Пример ММР Шульца–Флори–Андерсона для углеводородов C_5 – C_{26} для бесцеолитного и цеолитсодержащего катализатора СФТ

содержание в них низших углеводородов, особенно метана, этана и пропана; для производства пластификаторов, детергентов, синтетических смазочных материалов и др. наиболее важны линейные α -олефины C_6 – C_{16} . Поэтому одним из наиболее важных направлений исследований в области синтеза Фишера–Тропша так или иначе является разработка путей обхода закона распределения Шульца–Флори–Андерсона с целью улучшения селективности образования желаемого продукта.

Практически вероятность роста углеводородной цепи рассчитывают из угла наклона прямой, полученной в координатах $lg(W_n/n) — n$ (рис. 3). В ряде публикаций, посвященных ММР продуктов СФТ авторы отмечают, что прямая линия на таком распределении наблюдается лишь в C_4 – C_{12} [52–54]. Таким образом, для традиционных катализаторов синтеза Фишера–Тропша наблюдаются отклонения от идеального распределения [52–55]. Некоторые авторы предлагают использовать суперпозицию из двух вероятностей роста цепи (α_1 и α_2), объясняя такое бимодальное распределение и отклонения от распределения Шульца–Флори–Андерсона различными причинами, например, вторичными включениями олефинов C_2 – C_4 в растущую цепь [53–54, 56–57]. Количество метана в составе продуктов СФТ не подчиняется распределению Шульца–Флори–Андерсона, так как он может образовываться по двум механизмам, а этилена — поскольку он может инициировать рост цепи или внедряться в уже растущую цепь. Таким образом, поскольку вероятность роста цепи α принято определять по прямому участку или нескольким участкам зависимости $lg(W_n/n) — n$, ее экспериментальное определение является приблизительным.

На рисунке 4 представлены наиболее часто встречающиеся зависимости ММР Шульца–Флори–Андерсона [58]. Тип 1 характеризуется большим выходом метана, что может быть связано с несколькими путями его образования (рис. 1). Тип 2 характеризуется низким содержанием этана

и этилена, причинами чего может быть участие интермедиатов C_2 в росте и обрыве углеродной цепи. Типы 3 и 3' могут наблюдаться в ММР продуктов, образовавшихся в присутствии катализаторов, содержащих два или более вида активных центров. Типы 4 и 4' могут свидетельствовать о протекании СФТ в нестационарных условиях или больших потерях в процессе сбора и/или анализа продуктов C_7 и выше.

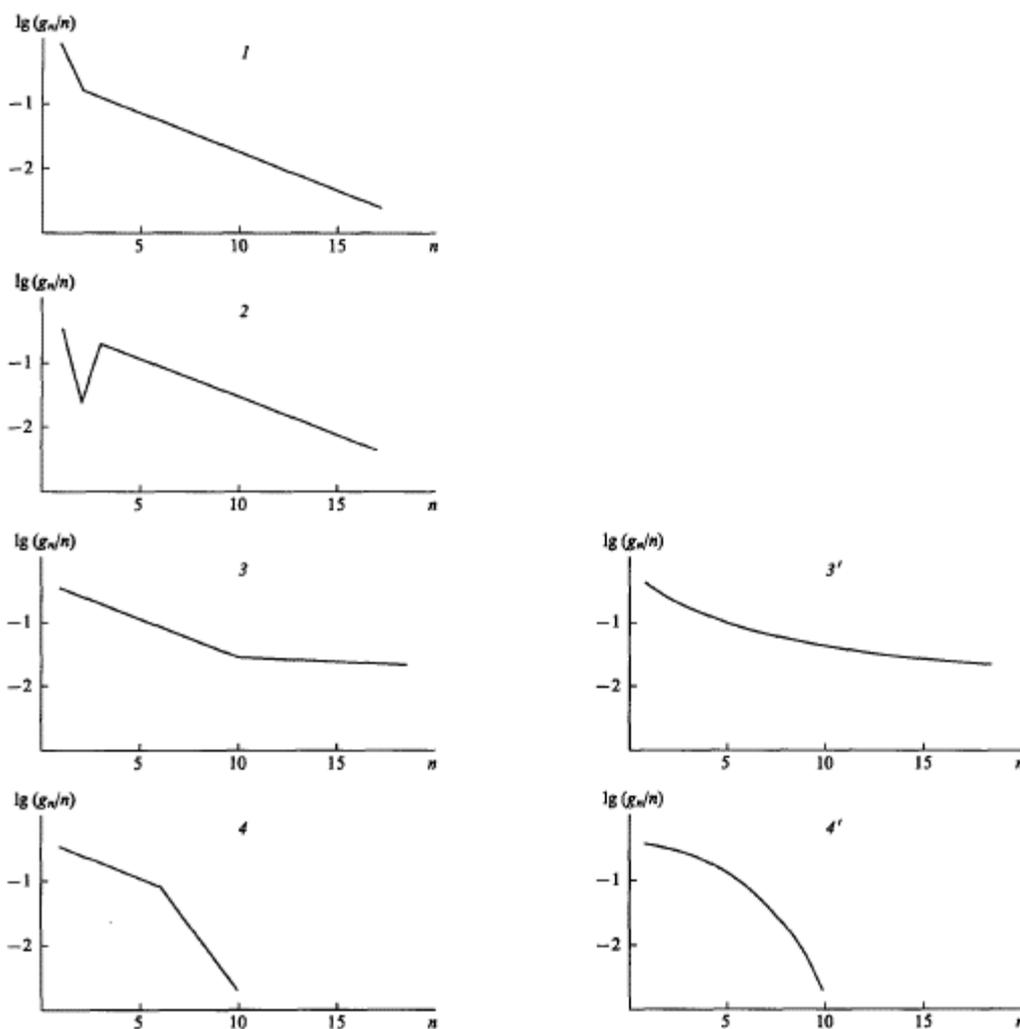


Рисунок 4. Пример ММР Шульца–Флори–Андерсона для разных случаев [58]

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

1.1.2 Продукты синтеза Фишера–Тропша

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

Газообразные углеводороды могут быть переработаны в ароматические углеводороды путем каталитической ароматизации. А компания Sasol получает этилен и пропилен как непосредственно высокотемпературным синтезом Фишера–Тропша, так и пиролизом легких фракций синтеза [61]. Пропилен можно направлять на олигомеризацию для получения компонентов моторных топлив и на полимеризацию для получения полипропилена [62].

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

Нафта представляет собой смесь углеводородов C_3 – C_{10} . Нафта, полученная в присутствии традиционных кобальтовых катализаторов, может служить сырьем для получения легких олефинов методом пиролиза. Благодаря чистоте и высокому содержанию линейных парафинов, она позволяет получить больший по сравнению с нефтью нефтеперерабатывающих заводов выход легких олефинов [64]. Поскольку синтетическая нафта не содержит циклических углеводородов, ее можно использовать в качестве растворителя в ряде химических процессов. В качестве компонента бензинов ценность нефти, полученной на обычных кобальтовых катализаторах,

невелика, поскольку имеет низкое октановое число. В частности, в работе [60] рекомендуют для получения высококачественного бензина нефть разогнать на три фракции: фракцию C_5-C_6 направить на изомеризацию, C_7-C_{10} — на платформинг, олефины C_3-C_4 — на олигомеризацию с последующим гидрированием. Несмотря на то, что большое количество дополнительных процессов, необходимых для получения бензина приемлемого качества, не привлекательно с экономической точки зрения, компания Sasol производит высокооктановый бензин из нефти синтеза Фишера–Тропша [65]. При реализации синтеза Фишера–Тропша в присутствии цеолитсодержащих катализаторов получаемая нефть содержит значительное количество изопарафинов и не содержит ароматики и может служить добавкой к прямогонному бензину для улучшения его качества [3, 66].

Если нефть не отделять от других жидких углеводородов, то получаемый жидкий продукт часто называют синтетической нефтью. Синтетическая нефть — прозрачная слабвязкая стабильная жидкость, представляющая собой смесь нормальных и разветвленных углеводородов C_5-C_{19} [67]. Она может быть использована для дальнейшей переработки в моторные топлива и в качестве сырья для химической и нефтехимической промышленности или как самостоятельный товарный продукт. В таблице 1 приведено сравнение синтетической и минеральных нефтей по некоторым показателям. Очевидно, что синтетическая нефть практически не содержит нежелательных соединений серы и азота и превосходит указанные нефти по содержанию дизельных фракций.

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

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

Керосиновая фракция (фракция углеводородов C_9-C_{14}) может служить ценным сырьем для получения ракетных топлив и поверхностно-активных соединений [1]. В процессах GTL это продукт образуется как при первичном фракционировании полученной на стадии СФТ смеси углеводородов, так и при гидрокрекинге и гидроизомеризации восков с последующим разделением в ректификационной колонне.

Дизельная фракция (фракция углеводородов $C_{11}-C_{18}$), также получаемая по технологии GTL при первичном фракционировании продуктов синтеза и при гидрокрекинге и гидроизомеризации восков, как правило, является основным целевым продуктом процесса и

характеризуется высоким цетановым числом (табл. 2). Дизельное топливо на ее основе практически не содержит соединений серы и ароматических углеводородов. Кроме того, она, как любой нефтепродукт на основе парафинов, характеризуется низкой температурой воспламенения [69]. Легче всего воспламеняются нормальные парафины (цетановое число — 56–103) и олефины (40–90), труднее всего — ароматические углеводороды (5–30). С ростом молекулярной массы углеводорода цетановое число возрастает. Однако при цетановом числе больше 60 снижается полнота сгорания топлива, повышается его расход и возрастает дымность отработавших газов. Стандартное топливо характеризуется цетановым числом 45, а топливо высшего качества — 50–55. Смазывающие свойства синтетического дизельного топлива ниже вследствие отсутствия ароматических соединений, а температура застывания выше, чем у минерального [60, 70–71]. Состав выхлопных газов синтетического дизельного топлива содержит значительно меньшее количество вредных для человека окружающей среды компонентов: углеводородов — на 40, CO — на 18, NO_x — на 12, а пыли — на 24 мас. %. Вследствие такого сочетания достоинств и недостатков синтетическое дизельное топливо может использоваться для облагораживания прямогонных дизельных топлив [72]. При этом снижаются затраты для обеспечения соответствия топлива экологическим характеристикам топлива.

Таблица 2. Сравнительный анализ дизельных фракций [64]

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

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

масел от соединений серы и ароматических углеводородов [1]. Отсутствие в этих маслах примесей гетероатомов, низкое содержание ароматических соединений делают их менее коррозионными.

1.2 Требования, предъявляемые к компонентам топлив

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

- энергетические и термодинамические характеристики продуктов сгорания. При горении топлива должно выделяться максимальное количество тепла, продукты сгорания должны иметь малую молекулярную массу, небольшие теплоемкость и теплопроводность, высокое значение произведения удельной газовой постоянной на температуру горения;
- прокачиваемость. Топлива должны надежно прокачиваться по топливной системе машин, трубопроводам, насосам, системам регулирования при любых условиях окружающей среды;
- испаряемость. Испарение должно быть минимальным в условиях хранения и транспортировки, но при этом топлива должны иметь достаточную испаряемость для обеспечения надежного воспламенения и горения с оптимальной скоростью в камерах сгорания двигателей;
- минимальная коррозионная активность;
- стабильность в условиях хранения и применения. Топлива в течение длительного времени не должны изменять физико-химические и эксплуатационные свойства;
- токсичность. Это требование относится не столько к самому топливу, сколько к продуктам его сгорания, которые должны быть нетоксичными.

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

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

Испаряемость бензина определяется прежде всего его фракционным составом. От испаряемости зависят запуск двигателя (судят об этом по температурам начала кипения и выкипания 10 об. %) экономичность двигателя, скорость перехода двигателя с одного режима

работы на другой (на это влияет температура выкипания 50 об. %) и полнота сгорания топлива (определяется температурой выкипания 90 об. % фракций и температурой конца кипения).

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

Прямогонные бензины часто содержат много активных сернистых соединений (H_2S и низшие меркаптаны), которые вызывают сильную коррозию топливной системы [69]. Полнота очистки бензинов от этих соединений контролируется анализом на медной пластинке. Неактивные сернистые соединения (тиофены, сульфиды, высшие меркаптаны) при сгорании образуют оксиды серы, под действием которых происходит быстрый коррозионный износ деталей двигателя, снижается мощность, ухудшается экологическая обстановка. Допустимое содержание этих соединений в составе бензина ограничено.

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

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

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

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

При низких температурах в топливе могут образовываться кристаллы льда в результате замерзания воды или кристаллы n-парафинов [69]. Растворимость воды в топливе зависит от

группового состава: наибольшая — в ароматических углеводородах, наименьшая — в парафиновых. Соотношение этих компонентов определяет низкотемпературные свойства керосиновых топлив. При одинаковом числе углеродных атомов в молекуле нефтяные углеводороды имеют большую плотность и меньшую температуру застывания, чем парафиновые углеводороды.

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

Дизельные топлива — топлива, выкипающие в общем случае в интервале температур 240–350 °С, предназначены для дизельных двигателей. В состав летнего дизельного топлива входят, как правило, углеводороды с длиной цепи C₆–C₂₇, в состав зимнего и арктического — C₆–C₁₉. Остановимся более подробно на некоторых эксплуатационных характеристиках дизельного топлива [69]:

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

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

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

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

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

Сравнительные данные по составам прямогонных топлив и полученных синтезом Фишера–Тропша в присутствии традиционных железных и кобальтовых катализаторов и их соответствие требованиям ГОСТ приведены в таблице 3. Хорошо видно, что содержание ароматических углеводородов в продуктах синтеза Фишера–Тропша составляет на более 2 %. При этом содержание серы в них не превышает 0,2 ppm. Такое содержание нежелательных компонентов полностью удовлетворяет требованиям к моторным топливам. В то же время цетановое число дизельного топлива, которое по требованиям ГОСТ должно быть 45–51, у синтетических углеводородов достигает 70. Существует большое количество публикаций, в которых предлагается решать эту «проблему» смешением дизельных и керосиновых топлив, полученных из нефти с дизельной и керосиновой фракциями, полученными синтезом Фишера–Тропша [76–80]. Кроме того, углеводороды, полученные синтезом Фишера–Тропша имеют плотность ниже, чем углеводороды первичной перегонки нефти (760–790 против 830–860 кг/м³) [78–79].

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

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

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

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

² регламентируются эксплуатационными показателями

³ Важны для достижения ОЧ

⁴ регламентируются эксплуатационными показателями

⁵ регламентируются эксплуатационными показателями

⁶ регламентируются эксплуатационными показателями

⁷ регламентируются эксплуатационными показателями

⁸ регламентируются эксплуатационными показателями

1.3 Катализаторы синтеза Фишера–Тропша

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

Активные в СФТ металлы можно разделить по их «специфичности» в образовании того или иного продукта: никель, палладий и платина наиболее активны в получении метана; железо, кобальт и рутений — высших углеводов и моноспиртов [1, 4]; осмий [85] и иридий [86] отличаются низкой активностью. Впрочем, так как иридий легко образует комплекс с молекулой СО, он является весьма полезным в исследовании моделей отдельных стадий сложного процесса гидрирования монооксида углерода [4, 87]. В промышленности для синтеза углеводов из СО и Н₂ используются катализаторы на основе железа или кобальта.

В присутствии железных катализаторов при давлениях 2–3 МПа и температурах 240–350 °С можно синтезировать смеси с большим содержанием олефинов, разветвленных парафинов и кислородсодержащих соединений. При температурах выше 250 °С активно протекают реакции водяного газа и диспропорционирования СО. В результате реакции водяного газа образуется дополнительное количество водорода, поэтому при синтезе в присутствии катализаторов на основе железа мольное соотношение Н₂/СО составляет не более 1,8. Помимо этого, по реакции водяного газа образуется большое количество диоксида углерода. Таким образом, исходя в том числе из экологических соображений, использование железа в качестве катализатора синтеза Фишера–Тропша с целью получения углеводов топливного ряда, несмотря на низкую себестоимость, не всегда оправдано.

Наиболее селективными катализаторами синтеза углеводов топливного назначения из СО и Н₂ считаются кобальтовые: в их присутствии практически не образуются кислородсодержащие и ароматические соединения, и они не так активны в реакции водяного газа. При умеренных температурах (200–250 °С) и давлениях 0,1–2 МПа в их присутствии наиболее селективно образуются линейные высокомолекулярные насыщенные парафины. Благодаря более низким эксплуатационным температурам количество метана в присутствии таких катализаторов ниже, чем на железных. Кобальтовые катализаторы используются для получения углеводов из смеси СО и Н₂, полученной из природного газа, с соотношением Н₂/СО~2–2,5.

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

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

1.3.1 Традиционные кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша

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

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

В качестве промотеров для повышения активности кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша могут быть использованы, например, благородные металлы VIII группы таблицы Д. И. Менделеева. Эти металлы обладают способностью диссоциировать водород, вследствие чего при их добавлении к кобальтовым катализаторам легче протекает восстановление оксидов кобальта. Это приводит к снижению температуры восстановления и значительному повышению активности данных каталитических систем. Так, введение 0,1–0,7 % Pd или Ru в катализаторы 10% Co/Al₂O₃ и 10% Co/SiO₂ позволило повысить конверсию CO (на 10 %) и выход углеводородов C₅₊ (с 55 до 95–97 г/м³) по сравнению с непромотированным катализатором. Кобальт-рутениевые катализаторы при этом отличались высокой селективностью в отношении образования жидких продуктов (более 80%) [90]. Помимо этого, кобальтовые катализаторы, содержащие благородные металлы, имеют больший срок службы. Они могут быть регенерированы в процессе работы непосредственно в реакторе СФТ. Так, дезактивированный катализатор Co–Ru/TiO₂ (Co/Ru = 10–400) может быть регенерирован водородом при 160–200°C, при этом активность катализатора восстанавливается на 90% [91].

Помимо благородных металлов, в качестве промотеров в кобальтовый катализатор добавляют оксиды щелочных металлов. Они увеличивают теплоту адсорбции CO и уменьшают теплоту адсорбции H₂ [25]. Это приводит к ускорению реакций, в которых расходуется CO: растет средняя молекулярная масса продуктов, снижается метанообразование, увеличивается соотношение олефины/парафины. Благодаря тому, что щелочные промотеры увеличивают подвижность молекулы CO на поверхности носителей типа SiO₂ или TiO₂, усиливается влияние

носителя на каталитические свойства. В работе [92] показано, что они способны активировать молекулу СО, изменяя энергию связи С–О и увеличивая миграционную способность молекулы. С конца XX века известно, что щелочные металлы могут улучшать селективность образования углеводородов C₅₊ в СФТ [93]. По данным [94] вероятность роста цепи увеличивается с 0,75 до 0,82 при добавлении 0,2% Na, K, Rb или Cs в катализатор 14%Co/Al₂O₃. В работе [95] изучали влияние примесей в синтез-газе, полученном из биомассы, на СФТ в реакторе с неподвижным слоем катализатора 12%Co/γ-Al₂O₃ при 210 °С, Н₂/СО=2 и 2 МПа. Соответствующие соли металлов Na, K, Ca и Mg вводили методом пропитки на стадии приготовления катализатора. Авторы пришли к выводу, что присутствие щелочноземельных металлов снижает вероятность роста цепи. В тоже время в присутствии катионов Na⁺ (100–400 ppm) образуется большее количество олефинов, чем в присутствии Ca²⁺ (100–1000 ppm). В таких же условиях авторами другой работы был испытан катализатор 20%Co-0,5%Re/γ-Al₂O₃ [96]. Присутствие катионов Na⁺ (10 до 1000 ppm) привело к увеличению селективности образования C₅₊ и СО₂ и снижению — метана.

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

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

В работе [97] сравнивали методики приготовления кобальт-цеолитного катализатора синтеза Фишера–Тропша: вакуумную пропитку в избытке раствора нитрата кобальта (IMP), классическую пропитку с учетом объема пор носителя (IW), физическую смесь Со₃О₄ и цеолита (PHY) и осаждение из водного раствора соли кобальта избытком щелочного осадителя (PCT). Тестирование катализаторов 20 мас. % Со₃О₄, нанесенных на цеолит Beta, проводили в реакторе со стационарным слоем катализатора при 230 °С, 1 МПа, 1705 ч⁻¹ и мольном соотношении Н₂/СО=2. Наибольшая конверсия СО (51%) была получена в присутствии катализатора, приготовленного методом IW, следующая по величине конверсия СО и схожий состав продуктов был получен в присутствии катализатора, приготовленного методом IMP. Физическая смесь была наименее активна: конверсия СО в ее присутствии не превышала 13 %. В ее присутствии образовалось до 56 % изопарафинов против 31–35 % для пропиточных катализаторов. Катализатор, приготовленный соосаждением, также не отличался высокой конверсией СО (20 %), и в его присутствии образовалось более 60 % изопарафинов. Следует

также отметить, что селективности образования метана и углеводородов C_2-C_4 оказались наибольшими в присутствии катализатора РСТ и составили, соответственно, 36 % и 5 %, против 10–14 % и 1–2 % для остальных катализаторов.

Какой бы метод приготовления не был выбран, перед проведением синтеза Фишера–Тропша катализатор необходимо активировать для получения определенных размеров кристаллитов Co^0 и его оксидов. Активацию можно проводить как *ex-situ* [98], так и *in-situ*. В патенте [99] свежеприготовленный катализатор синтеза Фишера–Тропша сначала смешивается с жидкими углеводородами и нагревается до температуры 250°C *in-situ* в реакторе, а затем подвергается контакту с водородсодержащим газом. Кобальтовый катализатор может быть активирован газом, содержащим углеводороды, водород и СО [100]. Так, в работе [101] предлагается активировать катализатор синтеза Фишера–Тропша *in-situ* в реакторе с суспендированным слоем катализатора при помощи газа, содержащего водород и монооксид углерода (менее 0,5 об.%) при температурах 250–300°C. В качестве водородсодержащего газа могут применяться также смеси водорода с азотом или метаном. Восстановление может быть проведено при атмосферном или повышенных давлениях вплоть до 2,5 МПа [102]. Температура активации зависит от носителя, на который нанесен активный металл, и для кобальта при восстановлении водородом обычно составляет 350–400 °С [1]. Однако, по мнению авторов [103], возможно приготовление высокодисперсного катализатора на основе кобальта с участием лимонной кислоты без последующего восстановления.

Размер частиц кобальта, образующихся в процессе активации, оказывает влияние на активность и селективность катализатора в синтезе Фишера–Тропша. В промышленных условиях частицы кобальта могут достигать 20 нм [104]. Для повышения активности катализаторов логичным было бы увеличить дисперсность кобальта на поверхности носителя. Еще в 80-х годах прошлого века появились работы, посвященные изучению этого вопроса [105–106]. Позже, Iglesia и сотр. в своих работах [107–108] наблюдали увеличение активности катализатора в СФТ со снижением размера частиц кобальта от 200 до 9 нм. Однако в работах, где исследуются влияние более мелких частиц кобальта, результаты менее однозначны. Так, в работах [105–106, 110–118] указывается на резкое снижение активности катализатора с размером частиц кобальта менее 10 нм при увеличении длительности эксплуатации. В других работах делается вывод об отсутствии влияния размера частиц кобальта менее 14 нм на активность катализатора вне зависимости от носителя [107–109, 119–123].

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

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

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

1.3.2 Традиционные носители

Традиционно используемыми в синтезе Фишера–Тропша носителями являются TiO_2 , SiO_2 и Al_2O_3 [1, 133]. Реже в качестве носителей предлагается использовать MgO [134], ZnO [135–136] и цеолиты [3, 66, 137–142].

В двадцатых годах прошлого века — в самом начале создания процесса получения углеводородов из CO и H_2 — было показано, что носитель катализатора синтеза Фишера–Тропша является не только подложкой для активного металла, но и оказывает влияние на скорость и селективность реакций гидрирования CO . В общем случае носитель выполняет следующие функции:

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

Количество активных центров на поверхности катализатора после восстановления зависит от свойств выбранного носителя. Это связано с различной степенью взаимодействия Co и носителя [4]. Типичным примером сильного взаимодействия металл–носитель является взаимодействие активного металла и TiO_2 [143]. По мнению авторов [4], взаимодействие металл–носитель в этом случае ограничивается лишь поверхностью частиц металла. Помимо этого, сильное взаимодействие металла с носителем может осуществляться при переносе заряда с возникновением частичного положительного заряда на металле [144].

При сильном взаимодействии активного металла с носителями восстановительная способность такой системы снижается. Это приводит к получению катализатора с ограниченным числом активных центров на поверхности. В такие каталитические системы добавляют промоторы, которые способствуют увеличению восстановительной способности активного металла. С другой стороны, очень слабое взаимодействие приводит к высокой восстановительной способности, как в катализаторах Co/SiO_2 . В этом случае частицы кобальта проявляют тенденцию к агломерации на поверхности носителя во время термической обработки и активации, что приводит к довольно низкой степени дисперсности кобальта и, следовательно, к низкому количеству активных центров на поверхности катализатора.

Исследования оксидов с упорядоченными мезопорами показали, что частицы кобальта, ограниченными размерами каналов мезопор, проявляют наибольшую активность в синтезе Фишера–Тропша [111, 123, 145–151].

Как обсуждалось в Главе 1.1.1, одним из ключевых моментов синтеза углеводородов из CO и H₂ является высокая экзотермичность протекающих реакций. Поэтому, помимо перечисленных функций, носители синтеза Фишера–Тропша должны способствовать отводу избыточного количества тепла от горячих точек, которые могут образоваться на катализаторе при высоких нагрузках по синтез-газу. Некоторые авторы предлагают отводить тепло введением в носитель теплопроводящего компонента, например, алюминиевых или медных волокон и порошков [66, 152–153], структурированных блоков или пиломатериалов [154] или нанотрубок [142, 155] непосредственно в традиционный носитель.

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

Авторы работы [154] исследовали катализаторы, содержащие 12–20 % Co и 0,5–1 % Re, нанесенные на традиционный γ -Al₂O₃ и на разные монолиты. Монолиты оксида алюминия и кордиерита (400 пор/дюйм²) использовали в форме цилиндров, а сталь — в виде скрученных листов. Синтез Фишера–Тропша проводили в проточном реакторе при 210 °C, H₂/CO=2, катализаторы сравнивали при конверсии 30–50 %, причем для ее достижения при одной температуре варьировали скорость газа. Селективность образования углеводородов C₅₊ в присутствии кордиеритового монолита составила 83 % и была близка к полученной в присутствии порошкового катализатора. Авторы делают вывод о том, что нанесенный на монолит каталитический слой не должен превышать 0,05 мм, в противном случае это может приводить к ограничениям массопереноса и, следовательно, снижению селективности образования углеводородов C₅₊. Помимо этого, для обеспечения высокой производительности активный компонент при нанесении должен проникать в слой монолита.

В работе [155] приводятся примеры использования в синтезе Фишера–Тропша монолитных (кордиеритовых, керамических) структур, а также структурированных

катализаторов, содержащих в своем составе углеродные нанотрубки, на которые кобальт наносят пропиткой (конверсия СО не менее 42 %, селективность образования C_{5+} — 80 %). По мнению авторов, высокая теплопроводность материалов на основе нанотрубок и низкие диффузионные ограничения в катализаторах на их основе позволяют использовать их в СФТ в реакторах со стационарным слоем.

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

1.3.3 Катализаторы на основе скелетного кобальта

Помимо нанесенных катализаторов в синтезе Фишера–Тропша активны скелетные катализаторы [157], так называемые кобальт и железо Ренея. В 1926 году американский инженер Реней Мюррей предложил метод приготовления активных форм никеля. Этот метод был основан на том, что каталитически активный металл сплавляют с неактивным, после чего полученный сплав измельчают, и неактивный металл удаляют из сплава. Методы, лежащие в основе приготовления никеля Ренея, используются и для получения каталитически активных форм других металлов, например, Cu, Co, Fe. Известны способы получения и катализаторов синтеза углеводородов из СО и Н₂ в состав которых входят металлы Ренея и их смеси: [158–160].

Практически сразу после их открытия, в 1934 году, на этапе начального развития синтеза Фишера–Тропша было установлено, что катализаторы на основе скелетного кобальта проявляют активность в этом процессе. Но их удельная активность оказалась существенно ниже, чем активность применявшихся в то время в промышленности железных катализаторов [161]. К тому же они характеризовались рядом недостатков: высоким содержанием активного компонента, низкой удельной активностью (рассчитанной на единицу веса металла), высоким удельным весом, а также пирофорностью, затрудняющей производство, транспортировку и хранение катализатора. Поскольку во время первых испытаний не было найдено преимуществ данных систем, они были надолго забыты.

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

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

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

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

Помимо традиционных носителей для приготовления кобальтовых катализаторов СФТ используются цеолиты, которые позволяют влиять на традиционное ММР продуктов благодаря наличию брэнстедовских кислотных центров, активных во вторичных превращениях углеводородов [137–141, 150, 173–188]. В частности, применение кобальтовых цеолитных катализаторов может позволить получать синтетическую нефть напрямую из СО и Н₂.

В работе [141] использовали скелетный кобальт (Grace Davison Catalysts) в составе гранулированного композитного цеолитсодержащего катализатора синтеза Фишера–Тропша. Катализаторы были приготовлены методом смешения и содержали скелетный кобальт в количестве 10 и 20 мас. %. Синтез Фишера–Тропша проводили в реакторе со стационарным слоем катализатора при 228 °С и 2 МПа. Такие катализаторы продолжали активно и селективно производить синтетическую нефть при повышении нагрузки по синтез-газу до 4000 ч⁻¹. Было показано, что уменьшение времени контакта синтез-газа с катализатором приводит к снижению содержания изопарафинов в составе синтетической нефти за счет снижения вероятности реадсорбции углеводородов на кислотных центрах цеолита, на которых протекает изомеризация. Селективность образования углеводородов C₅₊ составляла 56–78 %. Предлагаемая методика сочетания скелетного кобальта и цеолита позволяет как контролировать состав получаемого продукта, так и осуществлять эффективный отвод тепла от гранул катализатора.

Авторы работы [189] использовали скелетный кобальт для приготовления капсулированного катализатора Co@HZSM-5 и катализатора смешения Co–HZSM-5. Синтез Фишера–Тропша проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора (250 °С, 2 МПа и H₂/CO = 2). Капсулированный Co@HZSM-5 оказался активнее по сравнению с катализатором смешения Co–HZSM-5 в крекинге длинноцепочных углеводородов: селективность образования углеводородов фракции C₅–C₁₁ на нем достигала 79 %. По мнению авторов, использование скелетного кобальта в составе капсулированного катализатора является оптимальным методом контроля фракционного состава продуктов, благодаря совместному вкладу центров активных в СФТ и кислотных центров, присутствующих в приготовленных катализаторах.

1.4 Цеолиты

Природные цеолиты — большая группа близких по составу и свойствам кристаллических алюмосиликатов. Одним из важных свойств цеолитов является способность к ионному обмену, кроме того, они способны селективно выделять и вновь поглощать различные вещества.

Синтетические аналоги природных цеолитов фожазита и морденита, структурно и топологически близкие к природным материалам, производятся в промышленных масштабах и широко используются на практике. Такие цеолиты более пригодны для исследований и значительно лучше соответствуют требованиям промышленности благодаря высокой однородности и чистоте. Эти требования особенно важны там, где необходима высокая

воспроизводимость результатов, например, в промышленных процессах разделения, где даже незначительные количества примесей могут вызвать нежелательные эффекты [190–191].

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

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

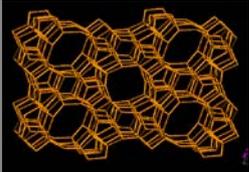
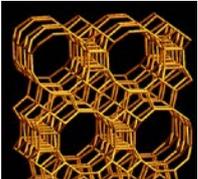
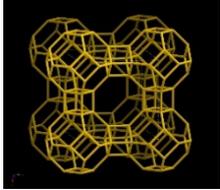
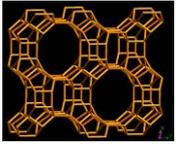
Таким образом, в цеолитах формируется система каналов: прямые каналы сечение которых представляет собой круглые кольца и зигзагообразные каналы — эллиптические. Эти кольца и представляют собой окна, которые открывают доступ к объему, в котором могут адсорбироваться молекулы. Различные цеолиты характеризуются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

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

Синтетические цеолиты, как правило, получают в натриевой форме. После чего, если необходимо, проводят их декатионирование. Термическая стабильность водородных форм цеолитов, полученных при обмене катионов на протон или при разложении катиона аммония, ниже, чем у исходных цеолитов. Постепенным удалением атомов алюминия из кристаллической решетки цеолитов (деалюминированием) можно увеличить их термическую

стабильность. Для этого чаще всего используют сильноокислые растворы, хелатообразующие агенты или обработку паром. Оптимальная степень удаления алюминия из структуры цеолита составляет, как правило, 25–50%. Цеолиты с низким содержанием алюминия обладают более высокой стабильностью к воздействию водяного пара.

Таблица 4. Типы цеолитов и некоторые области их применения

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

Медленное нагревание цеолитов в вакууме или токе инертного газа при 100–250°C приводит к постепенной десорбции молекул воды и, в результате этого, к потере массы. Дальнейшее повышение температуры приводит к перемещению катионов из адсорбционной

полости внутрь малых полостей, то есть внутрь содалитовой ячейки. Нагрев цеолитов до 700–1000 °С вызывает разрыв химических связей, уплотнение структуры и разрушение кристаллической решетки с потерей характерной для цеолитов ажурности и деградацией системы каналов.

Присутствующие на поверхности цеолита ОН–группы, отвечающие за определенный тип кислотности, во многом определяют каталитические свойства. В цеолитах можно обнаружить и бренстедовские, и льюисовские кислотные центры (рис. 5). Первые представляют собой гидроксильную группу ($\text{OH}^{\delta+}$), образовавшуюся вблизи атома Al, связанного с двумя кремнекислородными тетраэдрами. Дегидратация цеолитов при температуре свыше 450–550 °С 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 °С, то в присутствии молекул воды кислотные центры Льюиса могут превращаться в центры Бренстеда [191].

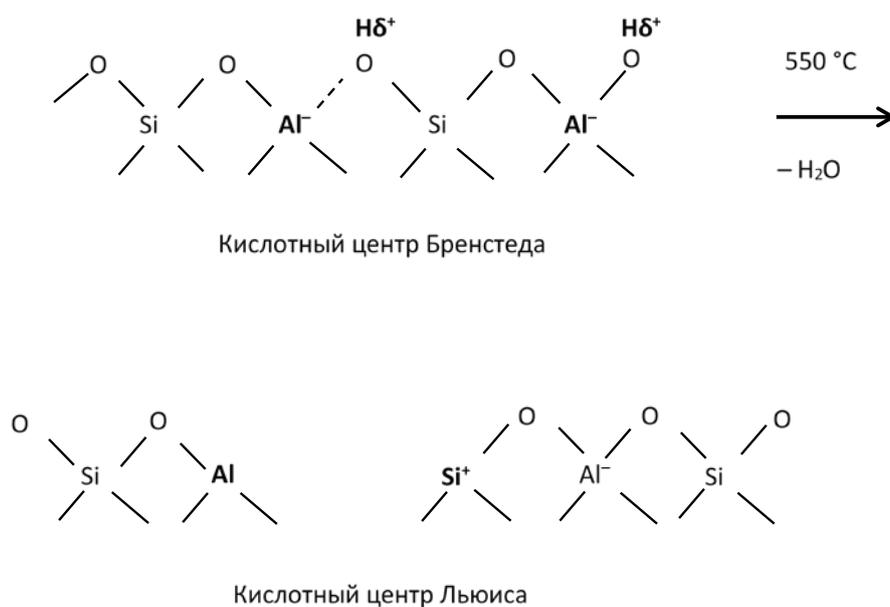


Рисунок 5. Кислотные центры цеолита

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

том, что такой гетеролитический механизм дегидроксилирования энергетически выгоднее, чем взаимодействие 2-х кислых мостиковых ОН-групп с образованием молекулы воды.

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

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

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

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

дисперсионных сил, вызванных адсорбцией парафинов. Полученные результаты позволили Eder и сотр. [202] предположить, что именно структура молекулярных сит играет решающую роль в силе взаимодействий всей молекулы с его стенками. Кроме того, авторы [208] отмечают большой разброс экспериментальных данных в зависимости от модуля цеолита: различие достигает более 32 кДж/моль. В своей работе они исследовали влияние модуля цеолита ZSM-5 на адсорбцию н-парафинов. Ими было показано, что для Si/Al = 15 теплота адсорбции при удлинении цепочки на группу $-\text{CH}_2-$ составила 12,1 кДж/моль, тогда как для Si/Al = 400 она составила 10,1 кДж/моль. Таким образом, они подтвердили предположение о том, что адсорбция н-парафинов зависит от модуля цеолита: энтальпия адсорбции уменьшается с ростом модуля, то есть с уменьшением содержания Al в цеолите.

Как известно, скорость крекинга н-парафинов в общем случае возрастает с увеличением длины цепи. В работе [209] была проведена оценка скорости крекинга н-парафинов на цеолитах,

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

По данным [209] в условиях глубокого каталитического крекинга углеводородов катализатор, содержащий цеолит ZSM-5 ($\text{Si/Al} = 15$) в H-форме, характеризовался наибольшим значением селективности образования олефинов как линейных, так и разветвленных. Это, по мнению автора, обусловлено молекулярно-ситовым эффектом цеолита ZSM-5. Образец на основе цеолита USY ($\text{Si/Al} = 4,4$) в катион-декаатионированной форме ($\text{Na}_2\text{O} — 0,85$ мас. %, $\text{P}_2\text{O}_5 — 0,23$ мас. %), характеризовался низкими значениями селективности образования олефинов благодаря более высокой скорости реакций перераспределения водорода. Анализ состава продуктов крекинга, полученных в присутствии смеси этих двух цеолитов, показал, что выход этилена растет с увеличением содержания цеолита ZSM-5 в катализаторе. По мнению автора, эти данные свидетельствуют о подавлении реакции перераспределения водорода цеолитом ZSM-5. При этом би- и полициклические ароматические углеводороды в жидких продуктах крекинга отсутствовали. Выходы метана и этана практически не зависели от состава цеолитного компонента, а образование легких олефинов определялось, прежде всего, цеолитным компонентом катализатора.

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

HZSM-5 > HBeta > HMOR(Si/Al = 11) > HMOR(Si/Al = 5) >> HY, который хорошо согласуется с результатами более ранних работ [215–216].

Наравне с регулированием адсорбционных и кислотных свойств цеолита в составе катализатора важным аспектом является формирование его пористой структуры. Сопоставив результаты каталитических и физико-химических исследований, авторы [214] сделали вывод, что изомеризация н-пентана протекает с участием кислотных центров, расположенных в каналах цеолитов, и различие в активности цеолита HMOR с модулем 5 и 11 связано с неодинаковой доступностью этих центров для взаимодействия. В то же время с увеличением модуля морденита активность цеолита снижалась, что связано в первую очередь с уменьшением числа активных брэнстедовских центров. Авторы [217–218] предположили, что уменьшение содержания алюминия в каркасе цеолита сопровождается образованием более сильных кислотных центров, связанных с гидроксильными группами. Кислотность этих гидроксильных групп тем выше, чем меньше плотность тетраэдров AlO_4 в каркасе цеолита. Соседние тетраэдры AlO_4 ослабляют кислотность связанных с ними OH-групп, поэтому наиболее сильные брэнстедовские центры должны находиться вблизи изолированных атомов алюминия. В таких цеолитах OH-связи имеют более ионный характер, поскольку в каркасе повышается доля электроотрицательного кремния, что вызывает перемещение электронной плотности от протона к атомам кислорода [193].

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

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

Интересно, что наиболее селективный в реакции изомеризации пентана цеолит H-морденит обладает более слабыми кислотными центрами по сравнению с цеолитами Beta (Si/Al = 38) и ZSM-5 (Si/Al = 25) [214]. На основании этого наблюдения авторы делают вывод о том,

что каталитическая активность цеолита зависит прежде всего от доступности кислотных центров, а уже затем от их природы и силы.

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

Выбор цеолитного катализатора, обеспечивающего высокую активность, селективность и время жизни катализатора для той или иной реакции, определяется не только архитектурой и составом цеолитного каркаса, но и природой, силой, концентрацией и локализацией кислотных центров. Необходимо отметить, что многочисленные исследования кислотных свойств цеолитов позволяют проводить только качественное сопоставление кислотных свойств для каждой отдельной серии, поскольку каждое конкретное измерение определяется выбором условий предварительной обработки образцов и анализа.

Использование цеолитов в качестве компонентов носителя/катализатора в синтезе жидких углеводородов из CO и H₂, где вода является главным побочным продуктом, обуславливает необходимость учитывать их взаимодействие с водой.

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

1.4.1 Гидрофобность и гидрофильность цеолитов

По способности адсорбировать воду из ее смесей с углеводородами цеолиты можно разделить на гидрофильные и гидрофобные. Необходимо обратить внимание на то, что такой

подход сильно контрастирует с общепринятым пониманием гидрофильности/гидрофобности как функции угла смачивания поверхности материала водой.

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

Итак, к гидрофильным или олеофобным цеолитам принято относить цеолиты с низким соотношением Si/Al , например, цеолиты LTA, FAU, и др., катионированные щелочными или щелочноземельными металлами. Если для гидрофобных/олеофильных цеолитов в H-форме важную роль играет концентрация ионов Al, от которой напрямую зависит количество кислотных центров Бренстеда, то для цеолитов в катионной форме, содержащих большое количество ионов Al, существуют ионы, не связанные с кислотными протонами — такие деформированные места называют «extraframework», т.е. места, находящиеся вне решетки цеолита. Таким образом, количество активных протонов может быть существенно ниже, чем количество ионов Al. Поэтому с целью увеличения стабильности и, в некоторых случаях, конфигурационной селективности гидрофильные цеолиты подвергают dealюминированию без потери каталитически активных кислотных центров [227]. Так, подвергнутый dealюминированию с целью повышения стабильности цеолит Y в литературе принято называть ультрастабильным (USY).

Большая часть работ, направленная на исследования катионных форм цеолитов, связана с так называемым «отравлением» сильных кислотных центров цеолитов в H-форме, на которых при высоких температурах может образовываться кокс (рис. 6). Несмотря на то, что щелочные и щелочноземельные цеолиты проявляют каталитическую активность как «основные» цеолиты, в катализе они себя ведут в первую очередь как средние кислоты Льюиса [228]. Так, авторы работы [229] обнаружили, что при катионировании ионами Li, Na и K цеолит HBeta с $\text{Si}/\text{Al} = 19$ проявляет кислотность Льюиса, но не активен в дегидратации спиртов. Авторы другой работы в присутствии катионированного щелочными металлами цеолита HBeta с модулем 13,5 получили изобутилен из ацетона ($500\text{ }^\circ\text{C}$) с селективностью 55% [230].

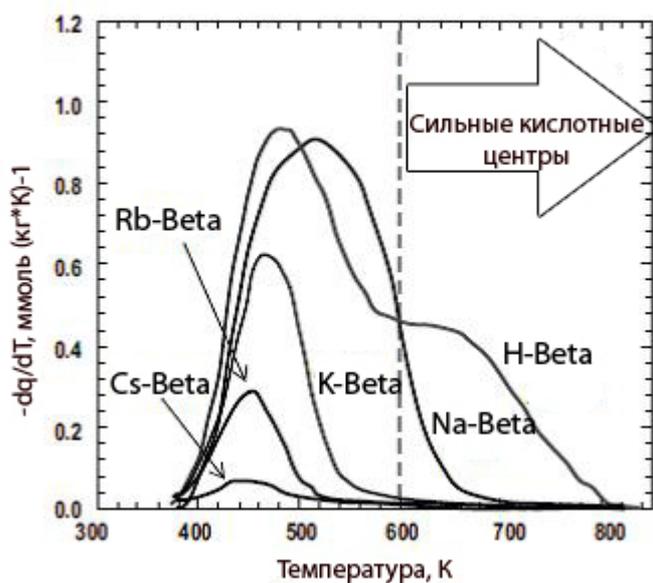


Рисунок 6. Изменение профилей NH_3 -ТПД до и после катионирования цеолита Beta [230]

Известно, что мезопористые ($20 \text{ \AA} < d_{\text{пор}} < 200 \text{ \AA}$) аморфные алюмосиликаты перестают адсорбировать воду, спирты и некоторые другие соединения при полном дегидроксилировании, т.е. при исчезновении так называемых специфичных центров адсорбции [231–232]. В отличие от силикатов, высококремнеземные гидрофобные цеолиты, которые лишены большей части специфичных адсорбционных центров, все же обладают адсорбционной емкостью по отношению к полярным молекулам, включая спирты и NH_3 . Тем не менее, маленькая молекула воды, способная образовывать водородные связи, не конденсируется в больших полостях высококремнеземных цеолитов, например, цеолита HY ($\text{Si}/\text{Al}=30\text{--}60$). В некоторых ранних работах предполагалось, что высокая по сравнению с водой поляризуемость углеводородов определяет силу межмолекулярного взаимодействия между адсорбатом и неспецифичной адсорбционной поверхностью [233–235]. Наряду с этим, в работах [236–237] делалось предположение о существовании в цеолитах так называемого полярного ситового эффекта (Polarity Sieving Effect).

Авторы работ [238–239] предположили, что существуют и иные факторы, определяющие гидрофобность цеолитов, помимо стерических. В своих работах они сравнили коммерческие цеолиты Y ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) и ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}=4330$ и $\text{Si}/\text{Al}\rightarrow\infty$). Результаты их работ показали, что полностью симметричные каналы в исследованном бездефектном цеолите Y (CBV-901) заполнены областями с отрицательным гомогенным зарядом. Такие места никак не влияют на электронейтральные неполярные адсорбаты, но полностью отталкивают заряженные «концы» таких полярных молекул как вода. Так, гидрофобность «безалюминиевого» бездефектного цеолита ZSM-5 (silicalite-1) была ниже, чем у цеолита Y. Авторы объясняют это тем, что

чередующаяся геометрия пор даже бездефектного цеолита ZSM-5, приводит к чередованию электростатических областей, включающихся в себя как сильно отрицательные, так и слабо положительные заряды. Таким образом, посредством областей с положительными зарядами, молекулы воды могут входить в поры цеолита ZSM-5. В таблице 6 суммированы некоторые данные об адсорбционной емкости цеолитов по воде, описанных в работах [226, 238–239]. Меньшую гидрофобность цеолита HY (CBV-780) авторы объясняют наличием в нем дефектов [240]. Интересно, что гидрофобность цеолита HY, по-видимому, может изменяться без изменения модуля.

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

Исследованный цеолит	Модуль (Si/Al)	Адсорбционная емкость по воде, мг _{H2O} /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
Без алюминиевый ZSM-5 (silicalite-1)	∞	47	p/p ₀ =0,6; комн. усл.
Деалюминированный ZSM-5	4330	22	p/p ₀ =0,6; 25 °C

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

В 70-х годах прошлого века Riekert предложил метод, основанный на измерениях наклона изотермы сорбции воды в диапазоне низкого соотношения p/p₀, где p — равновесное давление, а p₀ — давление насыщенного пара воды [241]. Перед ним стояла задача описать силу взаимодействия между твердой поверхностью адсорбента — цеолитов HY, HMOR и др. — и молекулами воды. Так, если взаимодействие сильное, то гидрофобность адсорбента низкая. Anderson и Klinowski [242] по термогравиметрическим данным рассчитали гидрофобность *h*, определив ее как соотношение количества воды потерянной цеолитом (HY, HMOR, HZSM-5) в интервале 150–400 °C к количеству воды потерянной при температурах выше 400 °C.

Авторы [226] полагают, что реальные сорбенты можно рассматривать как в разной степени приближенные к идеальным, так как любые гидрофобные поверхности могут содержать гидрофильные участки, образованные дефектами, случайными примесями или целенаправленно добавленными компонентами. В предложенном ими методе объем пор был рассчитан из сорбционной емкости по гексану и сравнивался с объемом пор, доступным для

сорбции воды. Авторы рассчитали степень гидрофобности, определив объем пор, незанятый водой при давлении воды 0,96 мм.рт.ст.: $p/p_0 = 0,04$ — давлении, при котором гексан полностью сорбируется цеолитом. Полная емкость по воде соответствовала 183 мг на 1 грамм цеолита ZSM-5, по гексану — 110 мг на 1 грамм цеолита. Расчеты показали, что для цеолита ZSM-5 степень гидрофобности возрастала с 84 до 99% с увлечением модуля Si/Al с 37,5 до 4330.

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

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

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

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

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

Так, по мнению авторов [245], большую роль в оценке индекса гидрофобности *HI* играет пористая структура исследуемого цеолита. Исследование конкурентной адсорбции воды и толуола показало, что со снижением модуля Si/Al с 40 до 16 мезопористого цеолита HУ уменьшение его адсорбционной способности по воде и увеличение ее по толуолу пренебрежимо мало. В то же время причиной более низкой способности цеолита HУ с модулем Si/Al = 100 адсорбировать воду, по мнению авторов, является не только высокий модуль цеолита, но и тот факт, что объем мезопор в нем не превышает 0,011 см³/г. Адсорбционная способность толуола, по мнению авторов, не связана с пористой структурой, а скорее связана с суммарным объемом пор исследованных цеолитов HУ, который для них отличался незначительно. Еще одно объяснение подобного наблюдения предложено авторами работы [240]: вода, адсорбируясь на внешних гидроксильных центрах цеолита HУ, образует агломераты в виде больших кластеров,

блокирующих микропоры в цеолите, в которые могли бы попасть безводные молекулы-адсорбаты (например, углеводороды) и, тем самым, мешает последним достичь внутренних гидроксильных центров.

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

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

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

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

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

В работе [251] исследовалась связь между адсорбцией воды цеолитами ZSM-5 в H- и катионированных щелочными металлами формах и количеством алюминия в решетке цеолитов.

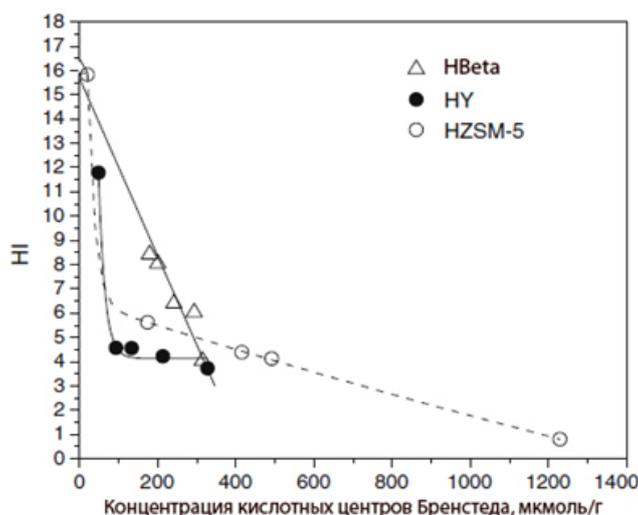


Рисунок 7. Зависимость HI от кислотности Бренстеда [245]

Взаимодействие гидрофобного цеолита HZSM-5 с водой оказалось слабым, а присутствие катионов щелочных металлов увеличивало это взаимодействие. По мнению авторов, адсорбция воды протекает в первую очередь на мостиковых гидроксильных группах (на ИК-спектре присутствует пик в районе частоты 3600 см^{-1} , что соответствует сильным кислотным центрам Бренстеда), количество которых зависит от содержания алюминия в решетке. Следовательно, степень заполнения водой этих центров при низких давлениях является функцией концентрации алюминия в решетке цеолита. Исследования, проведенные при давлениях 10^{-5} –1 мбар, показали, что на поверхности декатионированного цеолита ZSM-5 вода адсорбируется в виде кластеров на сильных кислотных центрах Бренстеда, т.е. взаимодействие между молекулами воды сильнее, чем между второй молекулой воды и центром адсорбции (рис. 8). А в катионированных

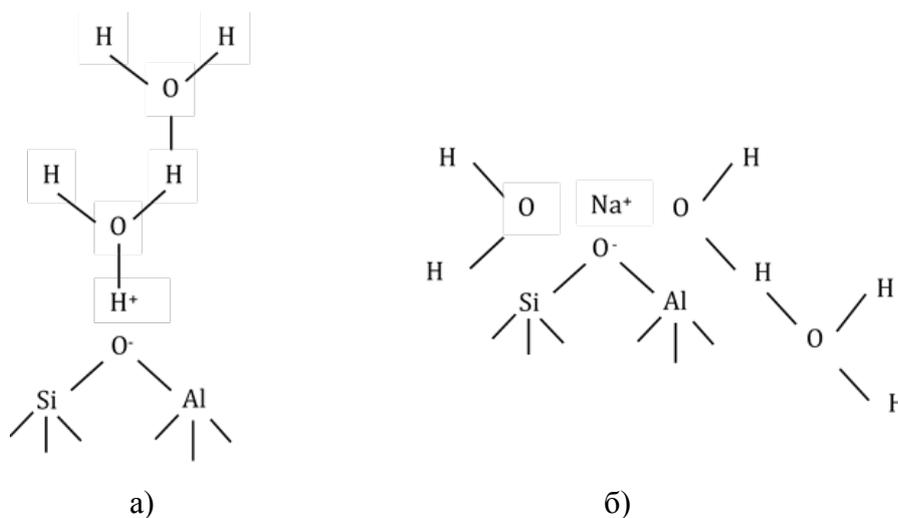


Рисунок 8. Схематические структуры адсорбатов воды на а) HZSM-5, б) Na-ZSM-5

цеолитах взаимодействие второй, третьей или четвертой молекулы воды со щелочным металлом сильнее, чем взаимодействие молекул воды друг с другом. Таким образом, цеолит HZSM-5 выступает в качестве вещества, формирующего структуру адсорбата, а катионированный цеолит — в качестве вещества-разрушителя его структуры. Интересным наблюдением также является и тот факт, что при адсорбции трех молекул воды на один кислотный центр Бренстеда цеолита в H-форме, наблюдается образование иона гидроксония (рис. 9).

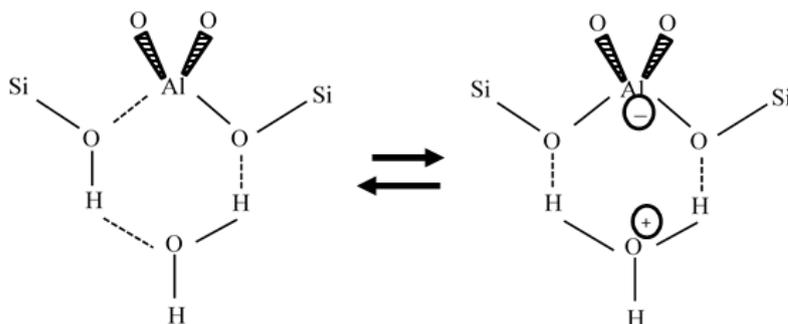


Рисунок 9. Схематическое изображение образования иона гидроксония на цеолите

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

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

В работе [173] установлена связь между гидрофильностью цеолита и конверсией н-гексадекана в присутствии физической смеси катализатора СФТ Co/SiO₂ и цеолита HZSM-5 в условиях синтеза Фишера–Тропша ($250\text{ }^\circ\text{C}$, 2,0 МПа, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$). При добавлении воды в соотношении 1:9,4 в реакционную зону конверсия н-C₁₆H₃₄ снизилась в 2 раза без потери стабильности. Авторы связывают такое поведение катализатора с конкурентной адсорбцией молекул н-парафина и воды. По их мнению, выход разветвленных углеводородов C₅–C₈ будет

выше в присутствии более гидрофобного (олеофильного) цеолита, на котором легче адсорбируются углеводороды. Стоит отметить, что критерием гидрофобности в этой работе служит модуль цеолита, что, как описано выше, является правильным только в рамках того структурного типа, который использовали в работе.

1.4.2 Применение цеолитов

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

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

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

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

HZSM-5 также применяются в процессах селективного крекинга линейных парафинов. Применение HZSM-5 в качестве компонента катализатора крекинга приводит к снижению содержания олефинов в бензине и увеличению — в газовой фазе [259–260]. В качестве кислотного катализатора HZSM-5 используется и в процессе гидратации циклогексана в циклогексиловый спирт в водной среде при 120 °С [261]. Цеолит HBeta в промышленности используют для жидкофазного синтеза кумола алкилированием бензола пропиленом [262–263]. Катализатор на основе цеолита HMOR с модулем Si/Al \approx 8 является стандартным коммерческим катализатором скелетной изомеризации парафинов C₄–C₆ при 250 °С [264–265]. Ультростабильный HY (USY) уже традиционно используют как компонент катализатора гидрокрекинга при 300–450 °С и 50–200 атм. Цеолиты типа Y используют для жесткого гидрокрекинга в тех случаях, когда необходимо селективно получить компоненты бензиновой фракции. При этом на цеолит наносят благородный металл (чаще всего Pt) для повышения активности катализатора в реакции переноса водорода. Таким образом обеспечивается необходимый баланс крекинга/гидрирования.

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

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

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

Применение цеолитов в гидропереработке высокомолекулярных продуктов синтеза Фишера–Тропша

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

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

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

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

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

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

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

В работе [273] сравниваются катализаторы на основе цеолита Beta (Si/Al=38) и мезопористого алюмосиликата AISBA-15 (Si/Al=36), на которые нанесено 0,5% Pt, в реакциях гидрокрекинга и гидроизомеризации (275–375 °С и 4–8 МПа) высокомолекулярных продуктов СФТ. В присутствии Pt/AISBA-15 образовывалось более 70 % изопарафинов C_{5+} . В присутствии Pt/Beta выход изопарафинов C_{5+} был менее 45 %. По мнению авторов, это связано с тем, что по сравнению с Pt/Beta в присутствии Pt/AISBA-15 изомеризация идет интенсивнее, чем гидрокрекинг. Так, в присутствии Pt/Beta образовывалось более 15 % углеводородов C_1 – C_4 , тогда как в присутствии Pt/AISBA-15 выход этих углеводородов не превышал 3 %.

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

C_{30} – C_{90} до C_5 – C_{30} и с C_5 – C_{35} до C_4 – C_{20} , соответственно. Селективность образования газообразных углеводородов при этом была около 12 %.

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

Использование свойств гидрофобности и гидрофильности цеолитов

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

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

reactor FMFMDR) для высокотемпературного синтеза Фишера–Тропша, в частности, для прямого получения бензина из синтез-газа на бифункциональном катализаторе Fe-HZSM-5 (260–280 °С, 1,8–2,2 МПа). На основе теоретической модели авторы делают вывод, что использование такой конфигурации реактора приведет к увеличению выхода компонентов бензиновой фракции и снижению выхода CO₂.

Способ отвода воды синтеза Фишера–Тропша с помощью гидрофильного цеолита предлагают использовать авторы работы [284]. В своей расчетной работе они вводят цеолит NaA (поглощающая способность $15,81 \cdot 10^{-3}$ кмоль/кг) в реактор с псевдооживленным слоем катализатора вместе с потоком синтез-газа (H₂/CO = 0,96, 292 °С, 1,7 МПа). Цеолит, проходя через слой катализатора (плотность засыпки 1290 кг/м³), адсорбирует образующуюся в синтезе Фишера–Тропша воду. Авторами предлагается совмещенный реактор для получения бензола из циклогексана и проведения синтеза Фишера–Тропша. Каталитическое дегидрирование циклогексана до бензола происходит в эндотермической зоне, а СФТ — экзотермической. Тепло передается непрерывно из экзотермической зоны в эндотермическую. Через экзотермическую зону движется поток цеолита NaA в качестве адсорбента для воды, который непрерывно подается в верхнюю часть реактора, а затем удаляется через нижнюю часть реактора. После этого цеолит регенерируют, а затем снова подают в экзотермическую зону реактора. Авторы делают вывод, что адсорбция воды *in-situ* с помощью гидрофильного цеолита NaA позволяет увеличить выход компонентов бензиновой фракции на 50 %.

Помимо использования гидрофильных цеолитов и мембран на их основе для удержания в них воды, много работ посвящено увеличению гидрофобности цеолитов с целью отвода воды от их поверхности. Так, в работах [285–286] описана возможность применения цеолита HY с модулем 30, поверхность которого модифицирована органосиланами с различной длиной алкильной цепи (C₂–C₁₈). Такое модифицирование позволяет еще больше повысить гидрофобность поверхности цеолита, что приводит к увеличению каталитической активности в алкилировании метилфенола 2-пропанолом. Основной вывод авторов состоит в том, что гидрофобизация наружной поверхности цеолита HY защищает его от разрушения структуры, сохраняя при этом активные центры (в данном случае H⁺). Более того, расчетные работы по квантово-химическому моделированию авторов [253, 287–289] доказывают способность гидрофобных цеолитов образовывать кислотные центры Бренстеда в присутствии молекул воды.

Такой подход применим и в синтезе Фишера–Тропша для регулирования гидрофильности/гидрофобности межфазной поверхности катализатор–продукты. Например, в работе [290] авторы предложили химически модифицировать поверхность катализатора 10 % Co–0.4 % Ru/SiO₂ триметилхлорсиланом. Это привело к увеличению гидрофобности

катализатора, что в свою очередь снизило негативное влияние воды. Синтез Фишера–Тропша проводили в реакторе с фиксированным слоем катализатора при 200–230 °С, 2 МПа и объемной скорости синтез-газа ($H_2/CO = 2$) 1500 ч⁻¹. Модифицирование поверхности катализатора привело к увеличению селективности образования углеводородов фракции C₅–C₁₁ на 10 % и снижению общего количества олефинов на 1 %.

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

1.5 Влияние воды на кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша

Кобальтовые катализаторы синтеза углеводородов из СО и Н₂ менее активны в реакции водяного газа по сравнению с железными катализаторами. Поэтому вода, которая является неотъемлемым продуктом СФТ, не расходуется в последовательных реакциях, а накапливается в реакционном объеме. Можно выделить несколько факторов, от которых зависит степень влияния воды на свойства катализатора [1, 172, 128, 292–296]:

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

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

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

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

Co/ γ -Al ₂ O ₃	Co/SiO ₂	Co/TiO ₂
Размер кристаллитов Co		
6–15 нм	4–18 нм	10–40 нм
Положительное влияние воды		
<p>✓ Если диаметр пор катализатора 19 нм и более добавление небольшого количества воды ($p_{H_2O}/p_{H_2}=0,4$) приводит к увеличению активности катализатора в СФТ, но при увеличении парциального давления воды до $p_{H_2O}/p_{H_2}=0,7$ активность катализатора снижается [293]</p> <p>✓ Прямое взаимодействие воды и адсорбированной молекулы CO снижает энергетический барьер диссоциации молекулы CO, что приводит к увеличению селективности образования углеводородов C₅₊ в интервале конверсии CO 35–90% [293,297]</p> <p>✓ Селективность образования метана снижается, т.к. менее крупные частицы Co, на которых идет его образование, в присутствии воды дезактивируются быстрее [295–296]</p>	<p>✓ Конверсия CO увеличивается при увеличении парциального давления воды до 0,9 МПа [172,294]</p> <p>✓ Селективность образования углеводородов C₅₊ увеличивается, а метана снижается, благодаря тому, что вода ингибирует реакцию гидрирования [294]</p> <p>✓ Отношение количества олефинов ряда C₂–C₄ к парафинам уменьшается с ростом конверсии CO. По-видимому, олефины этой фракции включаются в рост цепи углеводородов, что приводит к увеличению селективности образования C₅₊. [298]</p>	<p>✓ Небольшое количество воды способствует увеличению скорости реакции СФТ [109,300]</p> <p>✓ Активность катализатора в реакции СФТ увеличивается [109,300].</p> <p>✓ При парциальном давлении воды выше 0,6 МПа, вода практически не влияет на селективности образования как целевых, так и побочных продуктов [109]</p>

Таблица 8 (продолжение)

Отрицательное влияние воды

<p>✓ Если диаметр пор катализатора <15 нм — наблюдается снижение активности и увеличение скорости дезактивации катализатора уже при $p_{H_2O}/p_{H_2}=0,4$ [293,299] — процесс является частично обратимым [293]</p> <p>✓ Кристаллиты Co размером менее 5 нм окисляются с образованием оксидов или иных форм Co, активных в реакции конверсии водяного газа (в условиях $p_{H_2O}/p_{H_2}=1-1,5$) [172, 128, 171, 297-299]</p> <p>✓ Селективность образования олефинов увеличивается при $p_{H_2O}=0.07$ МПа из-за ингибирования водой вторичных реакций превращения олефинов [109, 294]</p> <p>✓ Спекание частиц кобальта с последующим образованием сажи [296]</p>	<p>✓ Дезактивация катализатора при степенях конверсии 50% и выше [301] и/или высоком парциальном давлении воды (0,67МПа) является необратимым процессом [126, 302-303]</p> <p>✓ Катализатор теряет свою активность из-за снижения удельной поверхности SiO₂ и изоляции активного металла водой, а также из-за образования оксидов кобальта (в ходе реакции окисления) или силикатов, которые преимущественно образуются из маленьких частичек Co (2-6 нм), присутствующих в свежем катализаторе [171-172, 303]</p>	<p>✓ При соотношении p_{H_2O}/p_{H_2} выше 0,76 происходит увеличение селективности метанообразования, а также снижение активности катализатора [297]</p>
--	---	--

Таким образом, до сих пор нет единого мнения, какое воздействие оказывает вода на синтез Фишера–Тропша в присутствии кобальтовых катализаторов: кинетическое, диффузионное или окислительное [172]. Кроме того, используемые в синтезе катализаторы часто содержат промоторы, добавление которых осложняет понимание роли воды в синтезе углеводородов из CO и H₂ [302]. В работе [25] было показано, что степень влияния воды на нанесенный катализатор зависит как от содержания кобальта, так и от наличия промоторов–благородных металлов. По мнению авторов, добавление воды в синтез Фишера–Тропша может как понижать, так и повышать степень превращения CO. А селективности образования метана, углеводородов C₅₊, в частности олефинов, и CO₂, зависящие от концентраций кобальта, носителя и промотора, зависят и от условий синтеза.

Известно, что при высоких конверсиях отношение H₂O/H₂ в реакторе СФТ возрастает [1]. Так, например, при конверсии 90% в существующих на данный момент в промышленности реакторах это отношение равно 4,2. В качестве технологического решения проблемы избыточного давления воды в реакторе предлагается устанавливать конденсационную ловушку (water knock-out) или организовывать рецикл по отходящему газу [1]. Частичное удаление воды из реактора помогает увеличить срок службы катализатора СФТ, т.к. чем меньше соотношение H₂O/H₂, тем менее значимым становится воздействие воды на катализатор [172].

По данным ряда работ [291, 297, 299, 306–307] вода (до 33 об. %) положительно влияет на селективности образования углеводородов C₅₊ и метана в присутствии нанесенных кобальтовых катализаторов ([Co] = 12–30 мас. %) в тех случаях, когда носителем является силикагель (СФТ проводили при H₂/CO = 1–2,4, P = 2–3,04 МПа, T = 200–250°C) или оксид титана (H₂/CO = 2–2,1, P = 2 МПа, T = 210–230°C). Отрицательно — в случае использования в качестве носителя оксида алюминия (H₂/CO = 2–2,4, P = 2 МПа, T = 210–220°C).

Таким образом, при выборе катализатора синтеза Фишера–Тропша нельзя не учитывать его возможное взаимодействие с водой синтеза, которая является одним из основных продуктов. А поскольку гидрофобность (олеофильность) цеолитов является варьируемым параметром [224–226, 250], можно предположить, что введение цеолитов в катионной (предпочитают адсорбировать воду из ее смесей с углеводородами) или H- (предпочитают адсорбировать углеводороды из их смесей с водой) формах в состав кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша позволит управлять физико-химическими свойствами каталитической системы.

1.6 Применение цеолитов в синтезе Фишера–Тропша

Все вышесказанное об особенностях синтеза Фишера–Тропша и свойств цеолитов оправдывает большой интерес к использованию цеолитов в качестве носителей и компонентов носителей кобальтовых катализатора синтеза Фишера–Тропша, в частности, с целью прямого

получения синтетической нефти из CO и H₂. В литературе предлагаются различные способы приготовления таких катализаторов для оптимизации расположения активных центров синтеза Фишера–Тропша и вторичных превращений углеводородов. Для этого предлагают катализаторы СФТ физически смешивать с цеолитами, капсулировать в цеолитную оболочку, формировать со связующим и цеолитом в композиты или просто наносить активный в СФТ металл на цеолит.

Как было отмечено в Главе 1.1.3, состав продуктов, получаемых в синтезе Фишера–Тропша, подчиняется законам полимеризации и содержит тяжелые углеводороды — воски [3, 9, 52]. По мнению авторов [308], избирательность цеолитов позволяет разделять вещества по размеру и форме молекул, а их кислотные центры, на которых может протекать крекинг высокомолекулярных углеводородов, определяют молекулярный вес углеводородов, получаемых из CO и H₂. Так, полученные на центрах полимеризации линейные парафины, могут подвергаться крекингу и изомеризации с образованием парафинов и изопарафинов с меньшей длиной цепи. Эти свойства цеолитов необходимы для увеличения выхода углеводородов определенных фракций, например, C₅–C₁₀ или C₁₁–C₁₈. Спилловер углеводородов и интермедиатов с металлических центров на цеолитные обуславливает их участие во вторичных превращениях [309]. Все эти свойства цеолитов могут позволить снять ограничения, налагаемые распределением Шульца–Флори–Андерсона. По мнению авторов [308, 310], распределение продуктов синтеза можно контролировать, поскольку количество и сила кислотных центров цеолитов зависят, в частности, от отношения Si/Al и могут быть изменены в процессе приготовления.

Неудивительно, что еще в 80-е годы XX века ученые стали задумываться о применении цеолитов в синтезе углеводородов из CO и H₂ [311]. Такие исследования направлены в первую очередь на повышение экономической эффективности процесса ХТЛ. Так, на последнюю стадию технологии GTL — гидрокрекинг/гидроизомеризацию полученных восков — приходится около 20% капитальных затрат на всю технологию GTL, а использование цеолитов в качестве носителей или их компонентов могло бы привести к отказу от этой стадии [2]. Например, использование физических смесей катализатора СФТ и цеолита приводит к ограничению роста цепи n-парафинов [312–313].

Первоначально влияние цеолитов на распределение продуктов синтеза Фишера–Тропша связывали только с молекулярно-ситовым эффектом. Однако довольно быстро стало ясно, что важную роль играют кислотные центры цеолитов, на которых происходят вторичные превращения углеводородов синтеза Фишера–Тропша, в частности, гидрокрекинг и/или изомеризация (Раздел 1.4.2). По мнению авторов [314], изомеризация первичных продуктов синтеза углеводородов из CO и H₂ — олефинов — может протекать на кислотных центрах

Бренстеда любой силы, а реакции олигомеризации, крекинга и спилловера водорода протекают исключительно на сильных кислотных центрах. К тому же, как уже отмечалось, не только количество и сила кислотных центров цеолита помогает получить продукты необходимого состава, но и их доступность для реагентов [205]. Авторами [309] обобщены результаты работ, ведущихся в данном направлении. В качестве цеолитных катализаторов СФТ предлагаются не только традиционные пропиточные катализаторы [137–140, 173, 177–182], но и физические смеси [183, 315], капсулированные [184–187] и композитные катализаторы [141, 188].

Однако перечисленные достоинства цеолитов как носителей в отдельных случаях могут стать недостатками. В частности, использование цеолитных катализаторов для синтеза Фишера–Тропша может привести к повышенному метанообразованию [316], а также к образованию ароматических углеводородов [317]. В работе [310] для проведения синтеза Фишера–Тропша (активные металлы — Mn и Co) предлагается использовать в качестве носителя модифицированный цеолит H-SaA как компонент, подавляющий образование метана. Синтез Фишера–Тропша проводили при 300–400°C и 1 атм из синтез-газа с соотношением $H_2/CO=4$. Модифицированный цеолит H-SaA был более активным (конверсия CO составляла 41% вместо 20%) и значительно менее селективным в образовании метана (0,2% вместо 40%).

В работе [173] авторы изучали влияние кислотности и топологии пор цеолита на поведение кобальтового катализатора в синтезе Фишера–Тропша. В качестве гибридного катализатора была использована физическая смесь нанесенного на силикагель 20 мас. % Co и одного из цеолитов USY, HB, HMOR или HZSM-5. Два образца цеолита USY различались по модулю ($Si/Al = 15$ и $2,5$), а, следовательно, и кислотностью. Синтез проводили при 250°C и 2,0 МПа в токе синтез-газа с мольным соотношением $H_2/CO = 2$ в реакторе с фиксированным слоем катализатора. Авторы наблюдали, что выход разветвленных продуктов уменьшается со сроком эксплуатации, вероятно, из-за накопления углеродистых отложений на цеолите. Количество этих отложений хорошо коррелирует со скоростью дезактивации и повышается с увеличением размера пор: $HZSM-5 < HMOR < HB < USY-500 \approx USY-720$, но мало зависит от кислотности цеолита. Причем для узкопористого цеолита HZSM-5 предшественниками таких углеродистых отложений являются, в основном, длинноцепочные углеводороды с числом атомов углерода до 40, образовавшиеся на катализаторе Co/SiO_2 . Для остальных цеолитов предшественниками кокса являются ароматические углеводороды. Их образование авторы связывают с олигомеризацией олефинов, полученных на Co/SiO_2 , с последующей их циклизацией и дегидрированием — процессов, обычно сопровождающих каталитический крекинг углеводородов.

По данным авторов [318] добавление цеолита типа пентасил ZSM-5 ($Si/Al=35$) к катализатору $CuO-CoO-Cr_2O_3$ позволило увеличить конверсию CO в синтезе жидких

углеводородов бензинового ряда благодаря большой удельной поверхности цеолита и маленьким размерам пор ($d = 6,6 \text{ \AA}$), что способствовало увеличению числа активных центров на поверхности катализатора. Синтез углеводородов из CO и H₂ проводили при 225–325°C, 28–38 атм и скорости синтез газа 457–850 ч⁻¹. Катализатор CuO–CoO–Cr₂O₃ с массовым отношением 25:50:25 был приготовлен механическим смешением водных растворов нитратов хрома (Cr(NO₃)₃·6H₂O), меди (Cu(NO₃)₂·6H₂O) и кобальта (Co(NO₃)₂·6H₂O) в растворе KOH. Выход и селективность образования углеводородов C₅₊ в присутствии полученного катализатора, по мнению авторов, в большой степени зависели от температуры синтеза и давления. Конверсия CO в его присутствии возрастала с 28% при 225°C до 72% при 275°C, но затем резко снижалась. Селективность образования углеводородов бензинового ряда при этом также возрастала. Увеличение давления способствовало образованию углеводородов C₈–C₁₁, при этом количество газообразных углеводородов C₁–C₃ снижалось. По мнению авторов, такое сильное влияние давления на образование газообразных олефинов и парафинов объясняется тем, что первичными продуктами синтеза Фишера–Тропша являются α-олефины, которые гидрируются в соответствующие парафины. На основании полученных данных авторы также предположили, что изменение общего давления не влияет на реакцию равновесия водяного газа, но влияет на состав получающихся продуктов. Состав синтез-газа также влиял на состав образующихся продуктов: при высоком значении отношения H₂/CO образовывались продукты с низким отношением C/H, например, неразветвленные парафины, при низком отношении H₂/CO — с высоким значением отношения C/H (ароматические углеводороды).

По мнению авторов работы [319], в синтезе из CO и H₂ групповой состав получаемых продуктов зависит от метода приготовления кобальт-цеолитных катализаторов. Так, в присутствии физической смеси Co/носитель и ZSM-5 с массовым отношением = 1/10 из синтез-газа с соотношением H₂/CO = 1 при 300°C и 5 МПа селективность образования ароматических углеводородов составила 10%, а селективность образования метана была выше 60 %. Катализаторы Co-ZSM-5 (Si/Co = 27), полученные введением Co непосредственно в гель при приготовлении цеолита ZSM-5 и методом соосаждения (Co/ZSM-5 = 1/10 по массе), проявляли низкую активность в синтезе Фишера–Тропша. В присутствии этих катализаторов образовывались, в основном, углеводороды C₁–C₃. При увеличении содержания кобальта в образце Co-ZSM-5 до Si/Co = 5,4 % активность катализатора повышалась. Выход углеводородов C₅₊ при этом составил 37,5 % против 3,5 % для Co-ZSM-5 (Si/Co = 27), а содержание ароматических продуктов снизилось с 9,2 до 0,3 %. Селективность образования метана при увеличении содержания кобальта снизилась до 40 %. Вероятно, высокий выход основного побочного продукта СФТ связан с высокой температурой синтеза.

Получению алифатических углеводородов из CO и H₂ в присутствии Co-цеолитных катализаторов посвящен целый ряд работ [180, 320–321]. Так, при использовании в качестве носителей цеолитов ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12 и ZSM-34 в H-форме с модулем больше 10 авторы получали продукты, содержащие 58–82% фракции C₅–C₁₁ [321]. Танг и сотр. [322] в своей работе исследовали распределение продуктов синтеза Фишера–Тропша в зависимости типа цеолита в составе кобальтсодержащего катализатора. Авторы обнаружили, что в присутствии катализатора Co/SBA-15 образовывались углеводороды с числом углеродных атомов 10–20, а в присутствии катализатора Co/Beta — продукты с числом углеродных атомов от 5 до 9.

Большое содержание олефинов в топливе является нежелательным из-за их высокой реакционной способности, которая способствует их полимеризации и осмолению, снижая срок хранения топлив. Однако непредельные углеводороды служат ценным сырьем для химической и нефтехимической промышленности, поэтому ряд работ посвящены получению из CO и H₂ углеводородов, обогащенных олефинами. Например, в работе [323] исследуют образование олефинов C₅₊ из биогаза, полученного из сосновой стружки, на капсулированном карбиде железа. В работе [324] олефины с числом углеродных атомов 5 и выше получали в присутствии катализатора Co-Re/NaY: селективность их образования при 218°C и 0,1 МПа составила 55%. Селективность образования CH₄ при этом не превышала 25%. При этом углеводороды C₅₊ характеризовались высокой вероятностью роста цепи — 0,97. Стоит отметить, что это одна из немногих работ, где катионные формы цеолитов применяются в качестве компонентов катализатора синтеза Фишера–Тропша [310, 324].

Получению изопарафинов синтезом Фишера–Тропша в присутствии кобальтового катализатора посвящена работа [183]. Синтез проводили при 240°C, 1,0 МПа из смеси H₂/CO с соотношением 3. По данным этой работы в присутствии катализатора Co/SiO₂ с добавлением цеолита H-ZSM-5 селективно образовывались изопарафины C₄–C₁₀, при этом образование высокомолекулярных углеводородов подавлялось благодаря крекингу тяжелых углеводородов на цеолите. В присутствии трехкомпонентного катализатора 20%Co/SiO₂, 2,5%Pd/SiO₂ и ZSM-5 из смеси H₂/CO=1,8 образовывались, в основном, линейные парафины, тогда как при проведении синтеза в двухслойном реакторе, в верхнюю часть которого поместили Co/SiO₂+ZSM-5, а в нижнюю Pd/SiO₂+ZMS-5 (причем перед нижней частью в реактор подавали дополнительное количество водорода), селективность образования изопарафинов во фракции C₄–C₁₀ увеличивалась до 34%, а метана снижалась с 18 до 11%. При этом конверсия CO оставалась постоянной (90%). Изомеризации, как считают авторы, способствовал катализатор, в состав которого входит палладий. Роль палладия, видимо, заключалась в адсорбции водорода с последующим спилловером на цеолит.

В работе [325] были изучены каталитические свойства композита (HZSM-5/MnAPO-11) в синтезе разветвленных углеводородов из синтез-газа. Синтез углеводородов с промежуточным образованием метанола (на катализаторе Cu/ZnO/Al₂O₃) проводили в двух последовательных реакторах проточного типа с неподвижным слоем катализатора (1000 ч⁻¹, H₂/CO=2, 2 МПа; 280°С — для первого ректора, 360°С — для второго). Было показано, что выход углеводородов бензинового ряда увеличивался с 32,1 г/м³_{сг} в присутствии цеолита HZSM-5 до 40,9 г/м³_{сг} в присутствии композита HZSM-5/MnAPO-11, полученного гидротермальным спеканием. Средний выход этих продуктов в присутствии катализатора, полученного механическим смешением HZSM-5 и MnAPO-11, составил 35,0 г/м³_{сг}. Присутствие MnAPO-11 в композитном катализаторе приводило к снижению количества ароматических углеводородов на 20 % и увеличению в 2 раза — изопарафинов, тем самым обеспечивая высокое октановое число полученных углеводородов.

В работе [322] сравнивали поведение в синтезе Фишера–Тропша (2 МПа, H₂/CO = 2, 250 °С, 20 мл/мин) пропиточных катализаторов, содержащих 5 об. % Co, нанесенного на цеолиты NaZSM-5 (Si/Al=100), NaBeta (Si/Al=12,5), NaMOR (Si/Al=9,3), NaY (Si/Al=2,8) и декатионированные цеолиты HMOR и HY, полученные из соответствующих натриевых форм. В качестве катализатора сравнения был выбран 2%Co/nano-SiO₂. В его присутствии было получено 25 % фракции C₂₁₊, 28% — C₅–C₉ и 31 % — C₁₀–C₂₀. Замена нанопористого SiO₂ на цеолиты привело к снижению выхода восков до 1–8 %. Наибольшее их количество образовывалось на катализаторе Co/NaMOR, тогда как на декатионированном Co/HMOR содержание этой фракции не превышало 1 %. Декатионирование морденита привело к увеличению с 19 до 46 % выхода фракции C₅–C₉ и снижению с 34 до 24 % — C₁₀–C₂₀. Вероятность роста цепи при этом снизилась с 0,88 до 0,72. Интересно, что декатионирование цеолита NaY не привело к значительным изменениям фракционного состава — в присутствии катионированного и декатионированного цеолитов образовывалось соответственно 39 и 37 % фракции C₅–C₉, 24 и 27 % фракции C₁₀–C₂₀, 1 и менее 1 % восков. Вероятность роста цепи при этом уменьшалась с 0,77 до 0,74, а CO₂ в присутствии декатионированного цеолита не образовывался вообще. Авторы также отметили, что содержание n-парафинов в продуктах было ниже в присутствии всех исследованных цеолитных катализаторов.

Стоит отметить, что катионные формы цеолитов редко применяются в качестве компонентов катализатора синтеза Фишера–Тропша [179–181, 310, 314, 322, 324, 326]. Больше количество исследований, использующих цеолиты в катионных формах в качестве носителей или компонентов носителей катализатора синтеза Фишера–Тропша, посвящено определению оптимальной степени восстановления оксидов кобальта. Так, авторы работы [314] проводили

СФТ при 220–280 °С, 1 атм, $H_2/CO=1$, и $GHSV=1200$ 1/ч на кобальтовом катализаторе, нанесенном на цеолит NaX, полученный катионным обменом H^+ на Na^+ . Было отмечено, что проникновение кобальта в структуру цеолита привело к тому, что катализатор 3% Co/NaX не восстанавливается в токе водорода при 700 °С в результате образования сильного взаимодействия металл–носитель из-за высокой кислотности цеолита X. При этом, по мнению авторов, продукты образуются в результате спилловера CO и H_2 к поверхности носителя, где происходит образование комплекса CH_xO , который затем диффундирует к кристаллитам Co, образовавшимся в небольшом количестве в результате восстановления при 900 °С (механизм В по классификации Bartholomew [12]). Интересно, что низкую активность такого катализатора авторы объясняют конкурентной адсорбцией воды и водорода на активных центрах катализатора, содержащего гидрофильный цеолит. По их мнению, адсорбция молекул воды на поверхности кобальта приводит к снижению способности катализатора гидрировать как первичные продукты, так и CO, и, как следствие, снижению выхода метана и продуктов гидрирования олефинов. Селективность образования углеводородов C_{5+} в присутствии катализатора Co/NaX составила всего 0,32 об. %, а селективность образования метана — более 65 об. %. С увеличением температуры синтеза авторы наблюдали существенное увеличение выхода 2-бутена, что, по их мнению, свидетельствует о десорбции первичных продуктов синтеза — олефинов — с металлических центров и их реадсорбции с последующим превращением на кислотных. Авторы также отмечают предпочтительное протекание изомеризации. Позже эти же авторы [326] исследовали гидрирование CO в присутствии различных типов цеолитов в катионной форме. Условия синтеза были те же, что и в работе [314]. Активность пропиточных катализаторов, содержащих 3% Co, снижалась в зависимости от носителя, в следующем ряду: $Co/KL > Co/NaX > Co/NaY > Co/NaMOR > Co/NaA$. В присутствии всех исследованных катализаторов образовывалось большое количество метана (33–67 об. %) и олефинов фракции C_2 – C_4 (37–77 об. %). Количество образовавшихся жидких углеводородов C_{5+} не превышало 17 об. %. Интересно также отметить, что в присутствии катализаторов, содержащих цеолиты NaY, NaA и KL, образовывалось от 2 до 8 об. % метанола, а в присутствии NaY, NaX и NaMOR — 1–4 об. % формальдегида.

Авторы работы [179] исследовали гидрирование CO в кварцевом трубчатом реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 230–290 °С и мольном соотношении H_2/CO , равном 2. Катализаторы содержали 6–10% Co, введенного в цеолит NaY методом физического диспергирования карбонила кобальта, растворенного в n-пентане. Для получения частиц Co, расположенных как внутри цеолита, так и на его внешней поверхности, авторы восстанавливали катализаторы в токе водорода при разных температурах и времени восстановления. Было

показано, что при увеличении времени восстановления с 18 часов до 7 дней, мелкодисперсные кластеры кобальта мигрируют из пор цеолита и образуют агломераты вне цеолита, а увеличение температуры восстановления с 500 до 700 °С, приводит к образованию больших металлических частиц кобальта на внешней поверхности цеолита. Авторы делают вывод о том, что, вне зависимости от содержания Со, в присутствии катализатора Со/NaY, содержащего большее количество Со внутри пор фожазитов (время восстановления — 18 часов, температура восстановления — 500 °С), образовывалось наименьшее количество метана и наибольшее количество углеводородов C₃–C₄, в том числе олефинов. Авторы предположили, что чем ниже гидрирующая способность катализатора, тем выше вероятность роста цепи, причем обрыв цепи происходит на кластерах кобальта, находящихся на поверхности цеолита.

В работе [180] было показано, что большие полости цеолита NaY (1,3 нм) с относительно небольшими входными окнами (0,7 нм) способствуют реадсорбции первичных продуктов синтеза Фишера–Тропша — α-олефинов — в этих полостях, что приводит к увеличению вероятности роста цепи. СФТ (H₂/CO = 2, МПа = 2, T=250 °С) проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора в присутствии Со–Y (Si/Al=2,8), полученного методом ионного обмена ионов Na⁺ на Со²⁺. Полученные результаты показали, что при размерах кластеров кобальта 2,5–6,2 нм селективность образования углеводородов C₅₊, в которых содержится около 2% олефинов, не превышает 47%, наибольшая конверсия СО при этом составила 77%. Позже этими же авторами был проведен ряд экспериментов по введению кобальта в цеолиты NaX (Si/Al=1,3) и NaY (Si/Al=2,8) ионным обменом [181]. Для увеличения степени восстановления прекурсор был нагрет в растворе NaBH₄. При этом после активации катализатора в токе водорода при 400 °С степень восстановления составила 49 %. Полученный катализатор содержал не менее 5 мас. % Со. По мнению авторов, частицы металлического Со располагались внутри больших полостей фожазитов. Синтез Фишера–Тропша проводили в тех же условиях, что и в работе [180]. Наибольшая конверсия СО — 53 % (NaX) и 66 % (NaY) — была получена в присутствии катализаторов с наименьшим средним размером частиц Со — 1,7 и 1,1 нм, соответственно. Эти же катализаторы характеризовались наименьшей степенью восстановления — 37 и 49 % для NaX и NaY, соответственно. В их присутствии селективность образования фракции C₅–C₁₀ составила 70 %, а содержание углеводородов C₂₁₊ не превышало 3%.

Авторы работы [327] сравнили восстановительную способность кобальтовых катализаторов, содержащих цеолиты Y в Na и H-формах. Они подсчитали, что степень восстановления (400 °С, 3 часа) оксидов кобальта до металлического Со⁰ на катализаторе 6% Со/NaY составила 50%. В то время как на поверхности катализатора 6%Со/HY в этих условиях кристаллиты Со⁰ не образовывались.

По мнению авторов [326, 328] кислотные центры Бренстеда на поверхности пропиточных кобальтовых катализаторов на основе цеолитов X и Y в Na-форме могут способствовать агрегации частиц кобальта, что может осложнить их восстановление водородом при температурах ниже 500 °С. Интересно отметить, что авторы [329], исследовавшие биметаллический катализатор PtCo, нанесенный на Al₂O₃, предположили возможность образования структур типа Na–O–Al при промотировании натрием. Эта структура, по их мнению, препятствует образованию поверхностных кобальтовых шпинелей и облегчает восстановление оксида до металлического кобальта.

Таким образом, в настоящее время использование цеолитов в качестве компонентов кобальтовых катализаторов СФТ имеет большой научный и практический интерес. Следует отметить, что исследования в этой области направлены не только на оптимизацию состава каталитической системы и способа ее получения, но и на более полное использование всех свойств цеолита: структуры, избирательности, кислотности, адсорбционных свойств, в частности, взаимодействие с водой при адсорбции из ее смесей с углеводородами (гидрофильности/гидрофобности). Последнее — наиболее актуально для катализаторов синтеза Фишера–Тропша, одним из основных продуктов которого является вода, которая может служить причиной деактивации кобальтового катализатора. При этом использование скелетного кобальта в качестве активного металла в катализаторе, приготовленном методом смешения, позволит снизить негативное влияние воды синтеза благодаря его структуре, не способной взаимодействовать с другими компонентами катализатора при температурах активации и синтеза, а кроме того, массивный структурированный металл не содержит кластеров, способных к укрупнению и спеканию.

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

2. Экспериментальная часть

2.1 Методики приготовления композитных цеолитсодержащих кобальтовых катализаторов

Все катализаторы содержали 20 мас. % кобальта и отличались методами приготовления и свойствами цеолита. Были приготовлены композиты на основе катионированных цеолитов КА, СаА и NaX и цеолитов в Н-форме HУ с модулем Si/Al 6 и 30 и НВ. Состав катализаторов по приготовлению приведен в таблице 9. Co/КА, Co/СаА, Co/NaX, Co/HУ6, Co/HУ30 и Co/НВ были приготовлены методом пропитки экструдированного носителя, а Co-КА, Co-СаА, Co-NaX, Co-HУ6, Co-HУ30 и Co-НВ — методом влажного смешения мелкодисперсных компонентов катализатора с последующей экструзией полученной пасты.

Таблица 9. Состав катализаторов по приготовлению

	Название	Цеолит	Si/Al	Способ	Состав катализатора, мас. %			
					Кобальт	Цеолит	Al метал.	Связующее
1	Co/Al ₂ O ₃	–	–	Пропитка	20	–	40	Ост.
2	Co/КА	КА	1					
3	Co/СаА	СаА	1					
4	Co/NaX	NaX	2					
5	Co/HУ6	HУ	6					
6	Co/HУ30	HУ	30					
7	Co/НВ	НВ	19					
8	Co-Al ₂ O ₃	–	–	Смешение	20	–	50	Ост.
9	Co-КА	КА	1					
10	Co-СаА	СаА	1					
11	Co-NaX	NaX	2					
12	Co-HУ6	HУ	6					
13	Co-HУ30	HУ	30					
14	Co-НВ	НВ	19					

В качестве катализаторов сравнения были приготовлены катализаторы, не содержащие цеолитов: Co/Al₂O₃ и Co-Al₂O₃ (табл. 9).

2.1.1 Приготовление композитных катализаторов методом пропитки

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

Композитные носители готовили поэтапно:

1 этап — приготовление связующего.

В стеклянном стакане готовили раствор из азотной кислоты 0,45 мл HNO_3 (64%) и 7 мл дистиллированной воды. В фарфоровой чашке тщательно перемешивали 2 г бемита и 1 г цеолита и приливали полученный раствор кислоты. Получившуюся смесь перемешивали до образования однородной гелеобразной массы.

2 этап — подготовка порошков металлического алюминия. Одновременно с этапом 2 в отдельной емкости взвешивали 4 г порошка металлического алюминия со средним размером частиц 20 мкм. К полученной смеси приливали 1,13 г ТЭГ и 2,25 г этилового спирта (строго в таком порядке). Аккуратно, без приложения силы, перемешивали так, чтобы алюминий равномерно смочился смесью спирта и ТЭГ.

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

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

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

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

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

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

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

10 г носителя составляют 80%

x г Co составляют 20%,

где x — масса Co, г.

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

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

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

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

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

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

0,65 мл на 1 г носителя

z мл на 10 г носителя

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

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

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

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

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

2.1.2 Приготовление композитных катализаторов методом влажного смешения компонентов

Методика получения скелетного кобальта, использованного для приготовления композитных катализаторов методом влажного смешения, исследуемых в данной работе, была разработана в Технологическом институте сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ) сотрудниками научного отдела «Новых химических технологий и наноматериалов» [168]. Данная методика основана на методах, изложенных в следующих литературных источниках [330–331]. Скелетный кобальт был получен выщелачиванием кобальт-алюминиевого сплава Co_2Al_9 (Johnson Matthey).

Выщелачивание проводили в соответствии с уравнением реакции:

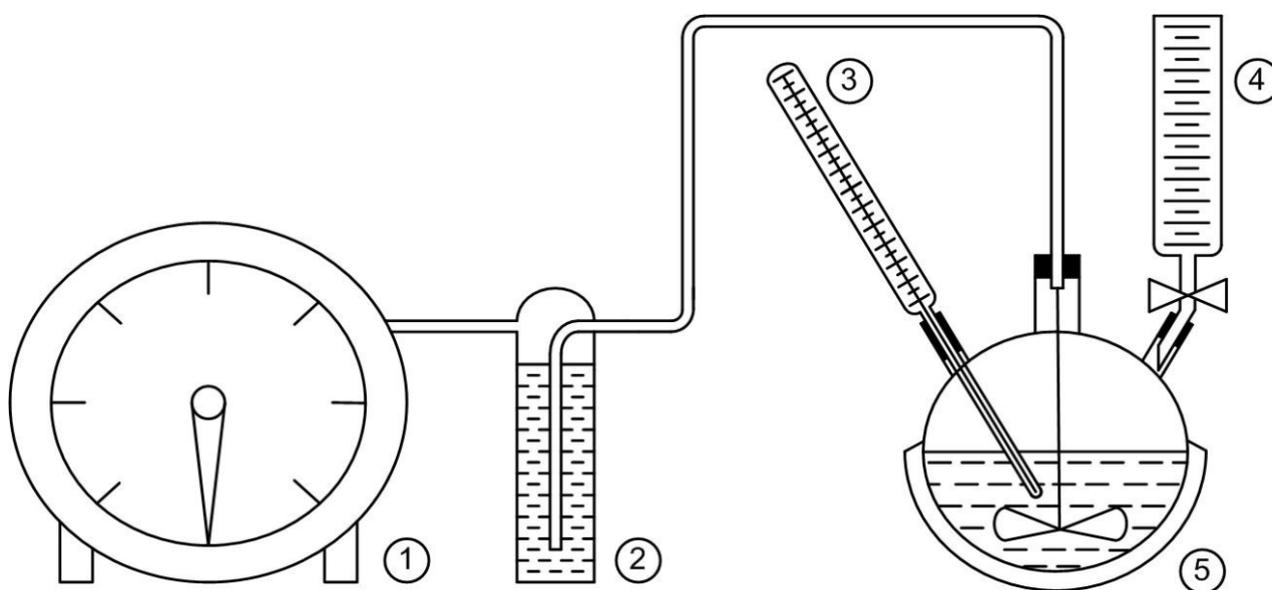


Рисунок 10. Схема лабораторной установки выщелачивания сплава Co_2Al_9 [168]

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

Навеску сплава помещали в трёхгорлую колбу объёмом 1 л, содержащую 0,5 л воды при постоянном перемешивании (рис. 10) [168]. Температуру в зоне реакции контролировали по показаниям термометра. Для подачи 4,5 М водного раствора KOH использовали капельную воронку. Объёма выделившегося водорода измеряли по показаниям барабанного газового счётчика, который был соединён с колбой через склянку Дрекслея для стабилизации потока водорода. Выщелачивание проводили при 0–4°C. Температуру поддерживали ледяной баней. Степень выщелачивания контролировали по выделению H_2 .

Затем образец обрабатывали исходным раствором КОН до визуально прозрачного раствора для удаления остатка гидроксида алюминия. Щёлочь отмывали 0,5 М раствором HNO₃ до нейтральной среды по лакмусовой бумажке. Полученный скелетный кобальт сушили под вакуумом. Пассивацию проводили гелием, содержащим 2 об.% O₂, при 300°C (скорость нагревали 4,5°C/мин) в течение 2,5 часов.

Полученный скелетный кобальт был непирофорным и представлял собой слегка блестящий чёрный порошок, содержащий ~83 мас.% металлической части.

Катализаторы на основе скелетного кобальта готовили поэтапно аналогично пропиточным катализаторам:

1 этап — приготовление связующего. В стеклянном стакане готовили раствор из азотной кислоты 0,45 мл HNO₃ (64%) и 7 мл дистиллированной воды. В фарфоровой чашке тщательно перемешивали 2 г бемита и 1 г цеолита и приливали полученный раствор кислоты. Получившуюся смесь перемешивали до образования однородной гелеобразной массы.

2 этап — введение активного компонента. К полученной на этапе 1 массе добавляли 2 г скелетного кобальта и тщательно перемешивали.

3 этап — подготовка порошков металлического алюминия. Одновременно с этапом 2 в отдельной емкости взвешивали 4 г порошка металлического алюминия со средним размером частиц 20 мкм. К полученной смеси приливали 1,13 г ТЭГ и 2,25 г этилового спирта (строго в таком порядке). Аккуратно, без приложения силы, перемешивали так, чтобы алюминий равномерно смочился смесью спирта и ТЭГ.

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

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

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

нагрев до 60°C	—	20 мин;
изотерма 60°C	—	120 мин;
нагрев до 80°C	—	20 мин;
изотерма 80°C	—	120 мин;
нагрев до 110°C	—	20 мин;
изотерма 110°C	—	120 мин;

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

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

2.1.3 Методика катионирования и декатионирования цеолитов

Для изучения влияния степени катионирования были приготовлены цеолиты с разным содержанием катионов К. Цеолиты КНВ и НКА готовили по нижеприведенным методикам катионирования и декатионирования цеолитов НВ и КА соответственно.

Методика катионирования цеолита НВ:

Исходные компоненты:

Цеолит НВ	15 г
0,1н KNO ₃	150 мл

К 150 мл 0,1н раствора KNO₃ добавляли 15 г цеолита НВ и перемешивали с помощью магнитной мешалки без нагрева в течение 2 часов, после чего выдерживали при комнатной температуре не менее 12 часов. Затем полученный раствор отмывали на воронке Бюхнера до нейтрального значения рН и высушивали при 120 °С в течении двух часов.

Методика декатионирования цеолита КА

Исходные компоненты:

Цеолит КА	15 г
0,5н NH ₄ NO ₃	300 мл

В течение 2 ч цеолит КА выдерживали в сушильном шкафу при 120 °С. Затем к 0,5н раствору NH₄NO₃ добавляли цеолит КА и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 5 часов при температуре 60–70 °С. После чего выдерживали ночь, а затем отмывали до нейтрального значения рН горячей дистиллированной водой на воронке Бюхнера. Далее прокачивали полученный цеолит в следующем режиме:

нагрев до 120°C	—	2ч
изотерма 120°C	—	1ч
нагрев до 220°C	—	2ч
изотерма 220°C	—	1ч

нагрев до 550°C — 2ч

изотерма 550°C — 4ч

Всю процедуру повторяли три раза.

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

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

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

2.2 Изучение структурных параметров катализаторов

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:

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

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

Метод БЭТ можно использовать для определения удельной площади поверхности с точностью 5–10% в интервале $p/p_0 = 0,05–0,35$. Для определения по изотермам адсорбции доли пор различного диаметра в общем объеме пор требуются дополнительные расчетные модели.

Объем мезопор и удельную площадь поверхности катализаторов определяли по низкотемпературной сорбции азота на установке NOVAWin (Quantachrome Instruments) с использованием для обработки результатов фирменных программных продуктов.

Объем макропор катализатора определяли по влагоемкости гранул. Для этого навеску массой не менее 2 г просушивали в сушильном шкафу при 110 °С в течение 4-х часов. После просушки помещали пробу в эксикатор с хлористым кальцием и охлаждали до комнатной температуры. После охлаждения навеску и бюкс с навеской взвешивали и заливали дистиллированной водой комнатной температуры объемом не менее 3–4 объемов навески. Выдерживали 10 минут, периодически помешивая. Если через 10 минут визуально наблюдались выходящие из пор пузырьки газа, то выдерживали навеску под слоем жидкости еще 10 минут и так до полного прекращения выхода пузырьков. Затем жидкость сливали, стряхивая остатки жидкости на фильтровальную бумагу, бюкс с влажной навеской взвешивали. Количество поглощенной воды рассчитывали по формуле:

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

Где m_1 – масса сухой навески; m_2 – масса влажной навески; $m_2 - m_1$ – количество поглощенной жидкости, г.

Влагоемкость рассчитывали в $\text{см}^3/\text{г}$, принимая плотность воды равной $0,9971 \text{ г}/\text{см}^3$.

2.3 Определение прочности катализаторов

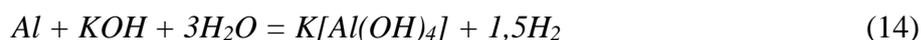
Механическую прочность гранул катализаторов определяли по усилию, необходимому для разрушения гранулы при сжатии между двумя параллельными плоскостями. Прочность катализатора рассчитывали как среднее значение разрушающей силы на основании достаточного количества испытаний.

Прочность гранул на раздавливание (усилие раздавливания) измеряли на приборе Vollstadt Diamant Diatest-S. Определяли усилие (килограмм-сила на гранулу), необходимое для радиального раздавливания. Результат получали как среднее значение для 10 гранул.

Прибор снабжен специальной пневматической системой, полностью исключаящей участие экспериментатора в процессе создания нагрузки на гранулы и позволяющей регулировать скорость нарастания нагрузки.

2.4 Методика определения содержания металлического алюминия

Все катализаторы, исследованные в данной работе, 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 объема водорода, выделившегося в результате реакции металлического алюминия с водным раствором щелочи. В данной работе для выщелачивания использовали 0,1 М раствор КОН. Растворение алюминия протекает по следующей реакции [333]:



Массовую долю металлического алюминия в образце рассчитывали по формуле:

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

где $\omega(Al)$ — содержание металлического алюминия в образце, мас. %; $V(H_2)$ — объем выделившегося водорода, л; V_m — мольный объем газа, л/моль; $m(обр)$ — масса анализируемого образца, г.

2.5 Методика проведения синтеза Фишера–Тропша

На рисунке 11 приведена схема лабораторной установки, в которой проводился синтез Фишера–Тропша. Все реакторы, аппараты, трубопроводы и запорная арматура выполнены из нержавеющей стали.

В трубчатый реактор (PCY) длиной 200 мм, с внутренним диаметром 10 мм, снабженный карманами для термопар, загружали 2,5 мл исследуемого катализатора. Поддержание температуры реакции осуществляли за счет принудительной циркуляции воды под давлением в рубашке реактора. В рубашку реактора насосом (Н) нагнетали дистиллированную воду из емкости. Между насосом и реактором установлен подогреватель воды (ПВ). Давление воды поддерживалось с помощью клапана (КРЗ) азотом, находящимся в газовой подушке реверсной емкости (ЕР). Это позволяет поддерживать заданную температуру реакции в процессе всего синтеза. Азот подавался из баллона через шаровой кран (КШ1) и клапан (КР1). Давление азота контролировали по показаниям манометра (М2), а воды — датчика-измерителя (ИДЗ).

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

смесью, что обеспечивало самоподдержание заданного режима при условии постоянного давления в пароводяном контуре.

Синтез-газ с мольным соотношением $H_2/CO = 2$ подавали из баллона через шаровой кран КШЗ и редукционный клапан (КР2) в реактор (PCY) (рис. 11). 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 $20^\circ C$. 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.

2.5.1 Активация

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

2.5.2 Разработка

Все катализаторы разрабатывали в токе синтез-газа при объемной скорости 1000 ч^{-1} . Синтез газ — смесь CO и H_2 в мольном соотношении $H_2/CO = 2$ — содержала 5 мол. % N_2 в качестве метки для определения расхода газа на выходе из реактора. Температуру поднимали со 170 до, в зависимости от образца, $225\text{--}250^\circ C$ на $3\text{--}10^\circ C$ каждые 6 ч. Критерием окончания процесса разработки катализатора, т.е. достижения оптимальных условий синтеза для данного образца при 1000 ч^{-1} , служили селективность образования углеводородов не ниже 50 % при конверсии CO не менее 60 %.

2.5.3 Оптимизация

После достижения оптимальных условий синтеза при нагрузке синтез-газа 1000 ч^{-1} оптимизировали условия синтеза (температуру и скорость газа) для получения наибольшей производительности при более высоких скоростях CO и H_2 . Для этого поднимали объемную скорость синтез-газа до 6000 ч^{-1} с шагом 1000 ч^{-1} . При необходимости корректировали температуру синтеза, поднимая с шагом $3\text{--}5^\circ C/\text{день}$.

Ошибка эксперимента составила 7 отн. %.

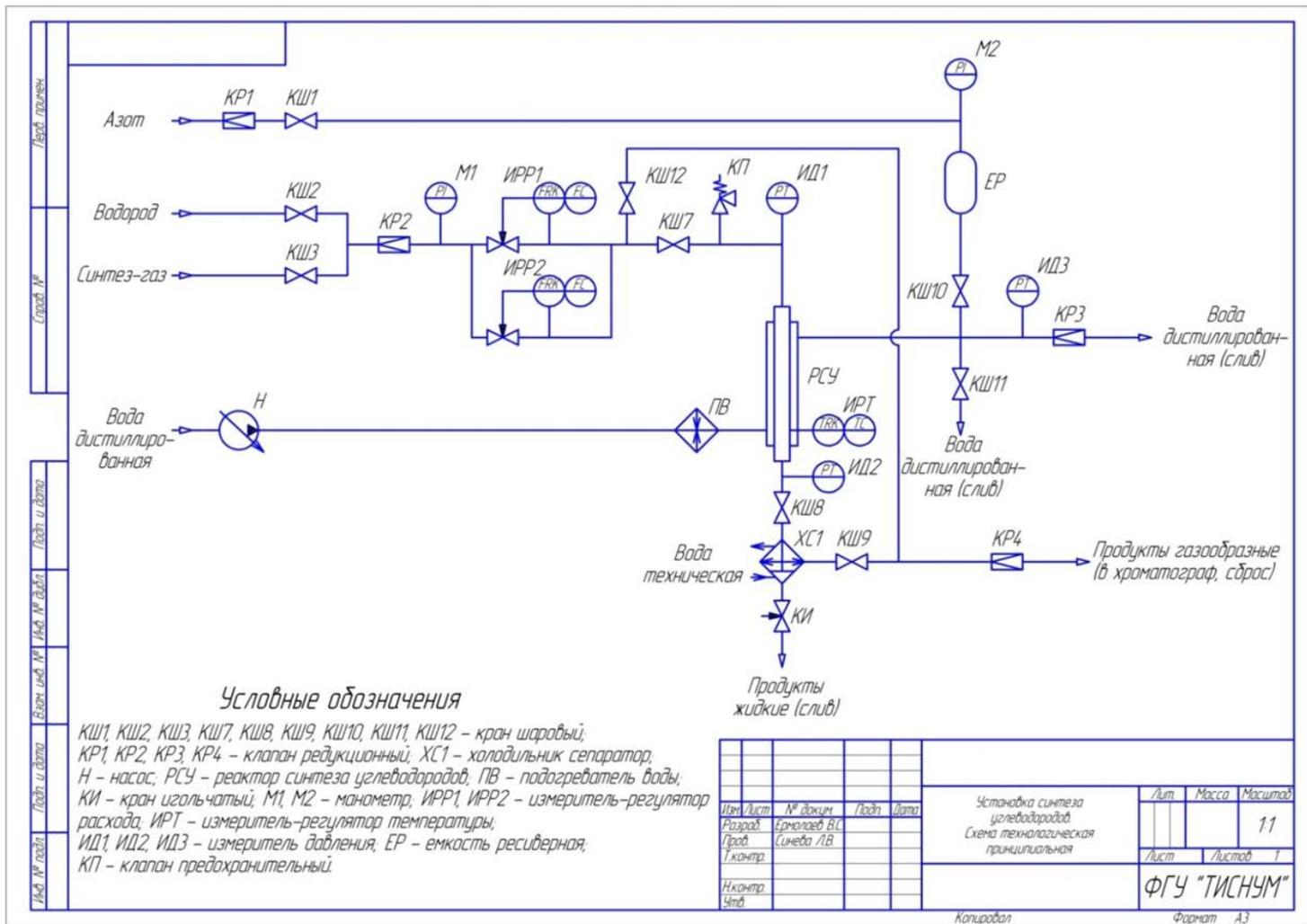


Рисунок 11. Схема лабораторной установки синтеза углеводов из CO и H₂.

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

Анализ исходной смеси ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$) и газообразных продуктов синтеза Фишера–Тропша (CO_2 и углеводороды $\text{C}_1\text{--C}_4$) проводили методом газо-адсорбционной хроматографии на приборе «Кристалл-Люкс 4000М».

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

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

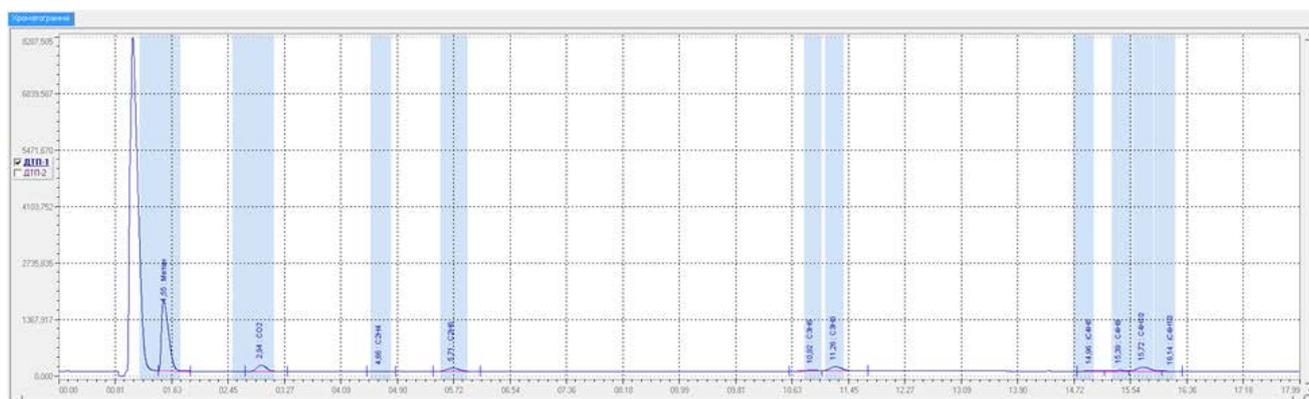


Рисунок 12 а). Пример хроматограммы, полученной на колонке с HayeSep

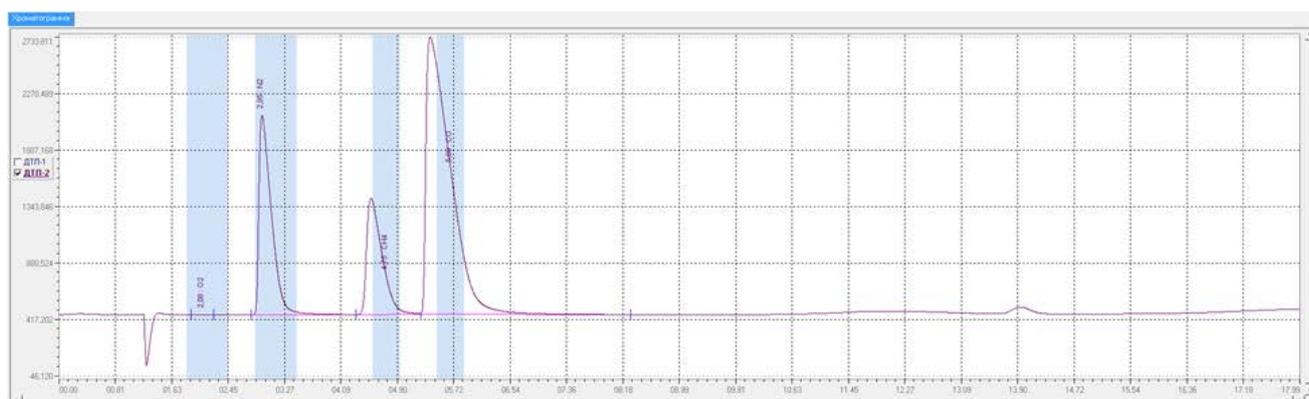


Рисунок 12 б). Пример хроматограммы, полученной на колонке с молекулярными ситами СаА

2.7 Методика анализа углеводородов C₅–C₂₉

Состав углеводородов C₅–C₂₉ определяли газожидкостным методом на хроматографе «Кристалл-Люкс 4000М». Детектор — ПИД. Газ-носитель — гелий (скорость — 40 мл/мин). Для разделения углеводородов C₅₊ применяли хроматографическую капиллярную колонку длиной 50 м с неподвижной фазой DB-Petro. Режим анализа — температурно-программированный (50–270°C, скорость нагрева — 4°C/мин). Типичная хроматограмма, описывающая состав углеводородов C₅–C₂₉, приведена на рисунке 13.

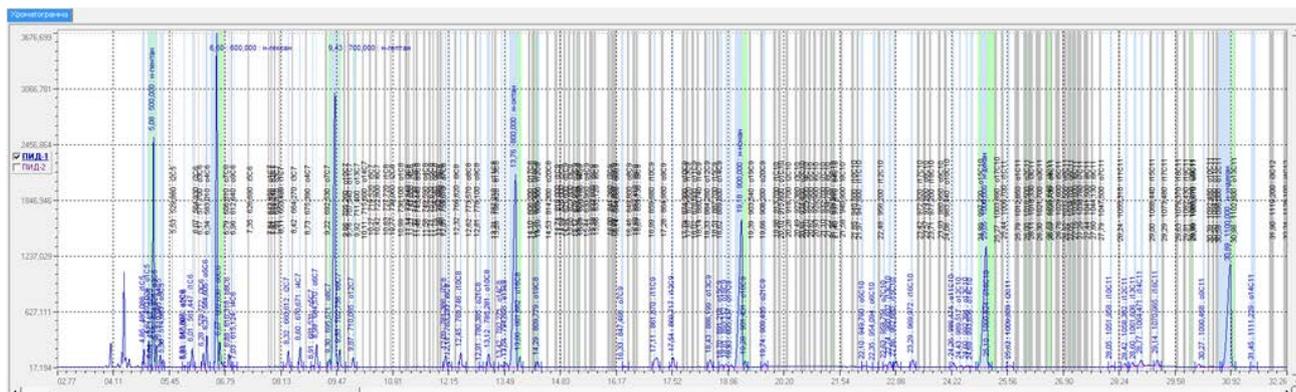


Рисунок 13. Часть типичной хроматограммы углеводородов C₅–C₂₉

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 рисунке 14.

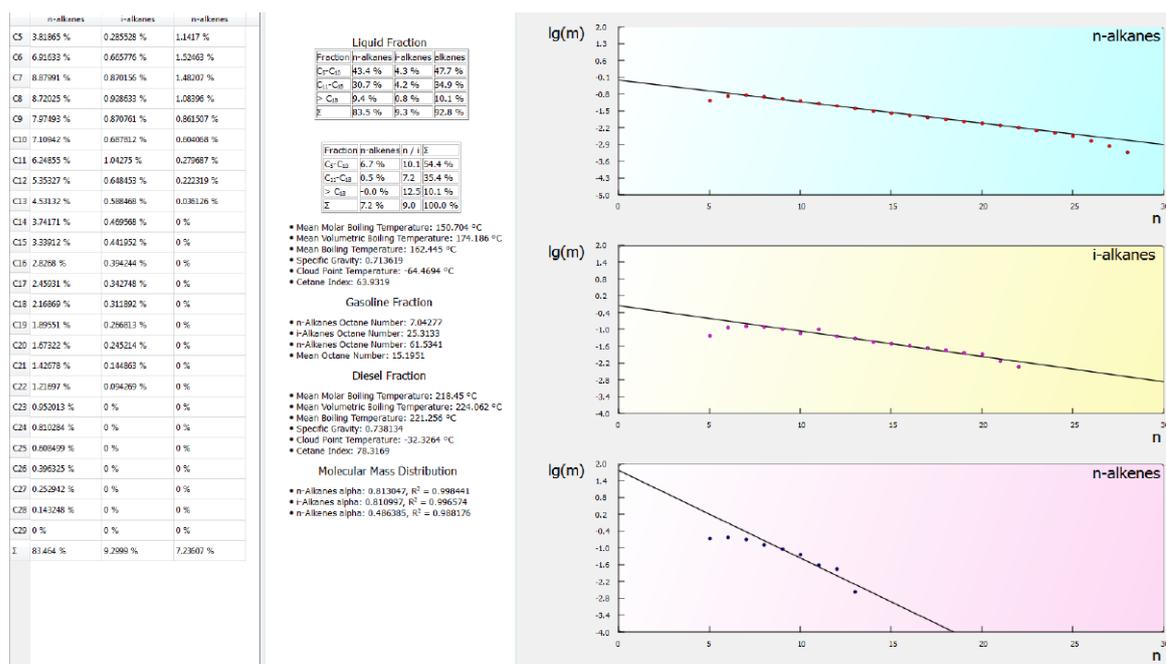


Рисунок 14. Результаты обработки хроматограммы

2.8 Методика исследования превращений синтетической нефти на цеолитах

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

Дозирование синтетических жидких углеводородов осуществляли при помощи шприца со скоростью 1 мл в час при температуре $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Для исследования превращений синтетической нефти использовали углеводороды следующего группового и фракционного составов (мас. %): олефины C_{5+} — 6, парафины C_{5+} линейные — 82 и разветвленные — 11; $\text{C}_5\text{--C}_{10}$ — 53, $\text{C}_5\text{--C}_{10}$ — 37 и C_{19+} — 10, расчетная плотность — $0,715 \text{ г/мл}$.

Полученные жидкие продукты отбирали из холодильника-сепаратора, охлаждаемого проточной водой, в отдельные емкости для последующего анализа. Анализ исходной смеси He и 5 % N_2 (внутренний стандарт) и газообразных продуктов синтеза (CO_2 и углеводороды $\text{C}_1\text{--C}_4$) проводили методом газо-адсорбционной хроматографии на приборе «Кристалл-Люкс 4000М» как описано в Главе 2.6. Состав углеводородов $\text{C}_5\text{--C}_{29}$ определяли газожидкостным методом на хроматографе «Кристалл-Люкс 4000М» как описано в Главе 2.7.

2.9 Основные показатели СФТ и превращений синтетической нефти на цеолитах

Конверсия CO (K_{CO}), % — доля прореагировавшего CO от пропущенного.

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

Селективность образования углеводородов C_{5+} , мол. % — доля углерода в прореагировавшем CO, пошедшая на образование углеводородов C_{5+} .

Селективность образования метана, мол. % — доля углерода в прореагировавшем CO, пошедшая на образование метана.

Селективность образования газообразных насыщенных/ненасыщенных углеводородов, мол. % — доля углерода в прореагировавшем CO, пошедшая на образование углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4/\text{C}_2^=\text{--C}_4^=$.

Селективность образования диоксида углерода, мол. % — доля углерода в прореагировавшем СО, пошедшая на образование СО₂.

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

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

Конверсия синтетической нефти в газообразные продукты, % — доля углеводородов C₅₊, израсходованных на образование всех газообразных продуктов, от пропущенных.

Изменение фракционного состава ΔC_i–C_j, мас. % — изменение содержания фракции C_i–C_j в синтетической нефти за время контакта с цеолитом: ΔC_i–C_j = (C_i–C_j)_{образ.} – (C_i–C_j)_{исх.}

Изменение доли n-парафинов ΔC_nH_{2n+2}, мас. % — изменение содержания n-парафинов в синтетической нефти за время контакта с цеолитом: ΔC_nH_{2n+2} = (ΔC_nH_{2n+2})_{образ.} – (ΔC_nH_{2n+2})_{исх.}

Изменение доли изопарафинов: ΔiC_nH_{2n+2}, мас. % — изменение содержания изопарафинов в синтетической нефти за время контакта с цеолитом: ΔiC_nH_{2n+2} = (ΔiC_nH_{2n+2})_{образ.} – (ΔiC_nH_{2n+2})_{исх.}

Изменение доли олефинов: ΔC_nH_{2n}, мас. % — изменение содержания олефинов в синтетической нефти за время контакта с цеолитом: ΔC_nH_{2n} = (ΔC_nH_{2n})_{образ.} – (ΔC_nH_{2n})_{исх.}

3. Результаты и обсуждение

3.1 Влияние способа введения кобальта в состав катализатора

3.1.1 Физико-химические исследования образцов

Природа цеолитов

Для приготовления кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша в этой работе были использованы цеолиты типа А (LTA), X и Y (FAU) и Бета (BEA) в катионной и H-формах. Все цеолиты обладают трехмерной системой каналов (табл. 11). При этом имеются отличия в модуле (отношении Si/Al) и поведению при конкурентной адсорбции воды и углеводородов. Так, цеолиты типа FAU (X, Y) и LTA (A) с модулем (Si/Al) меньше 2 принято относить к гидрофильным (олеофобным), а цеолиты типа BEA и FAU с модулем выше 10 — к гидрофобным (олеофильным). Стоит также отметить, что у цеолитов BEA диаметр входных окон мало отличается от размера полостей, а у цеолитов типа X, Y и A размер полостей больше, чем диаметр входных окон. Литературные данные по удельной поверхности цеолитов типа А и фожазитов в формах, катионированных щелочными и щелочноземельными металлами, имеют

Таблица 11. Некоторые характеристики исследованных цеолитов

Цеолит	Тип пор [190,334]	Система каналов [190,334]	Si/Al	d входных окон, Å [334]	d полостей, Å [334]	Удельная поверхность, м ² /г	Способность адсорбировать воду из ее смесей с углеводородами [224–226]
BEA	Крупные	Сквозная	19	6 и 7	7	710	Гидрофобный
FAU	Крупные	Несквозная	2–30	7	11	260–400	Гидрофильный
LTA	Мелкие	Сквозная	1	4	11	60–180	Гидрофильный

очень большой разброс. Это объясняется тем, что удельная поверхность существенно зависит от метода её определения и от качества сырья, из которого получен цеолит: количества связующего материала (для гранулированных цеолитов), примененного при его изготовлении, степени его дегидратации и др. Согласно [191, 335] удельная поверхность цеолитов А и фожазитов, катионированных натрием или кальцием, составляет 60–200 м²/г. Удельная поверхность синтетических цеолитов этого типа, полученных в лабораторных условиях,

достигает 400 и даже 750 м²/г. Катионированные цеолиты промышленного изготовления типа А и X, Y характеризуются удельной поверхностью 60–180 и 260–400 м²/г, соответственно.

Анализ пористой системы катализаторов

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

Таблица 12. Сорбционные данные

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

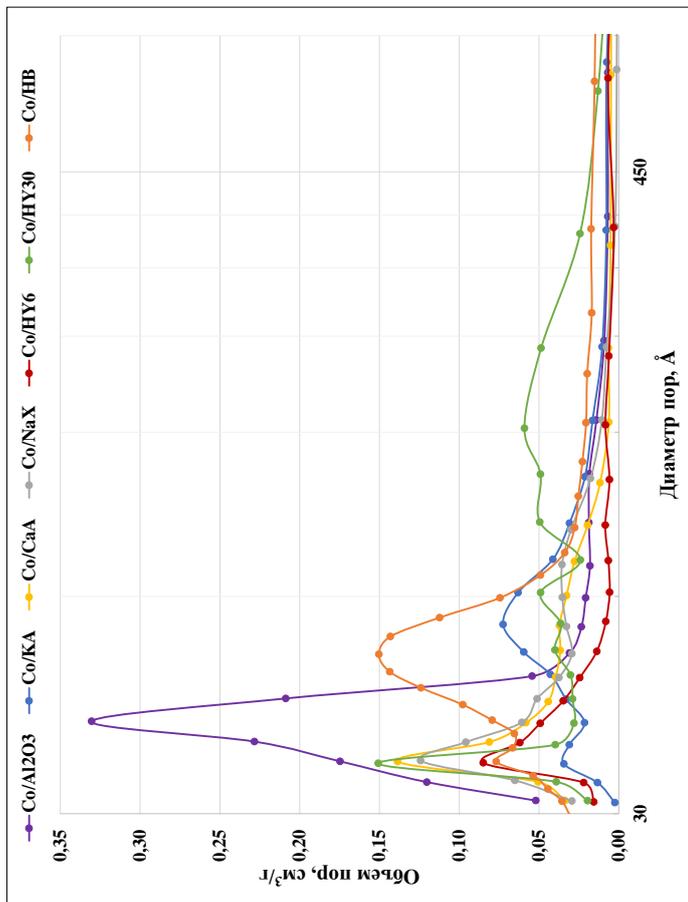
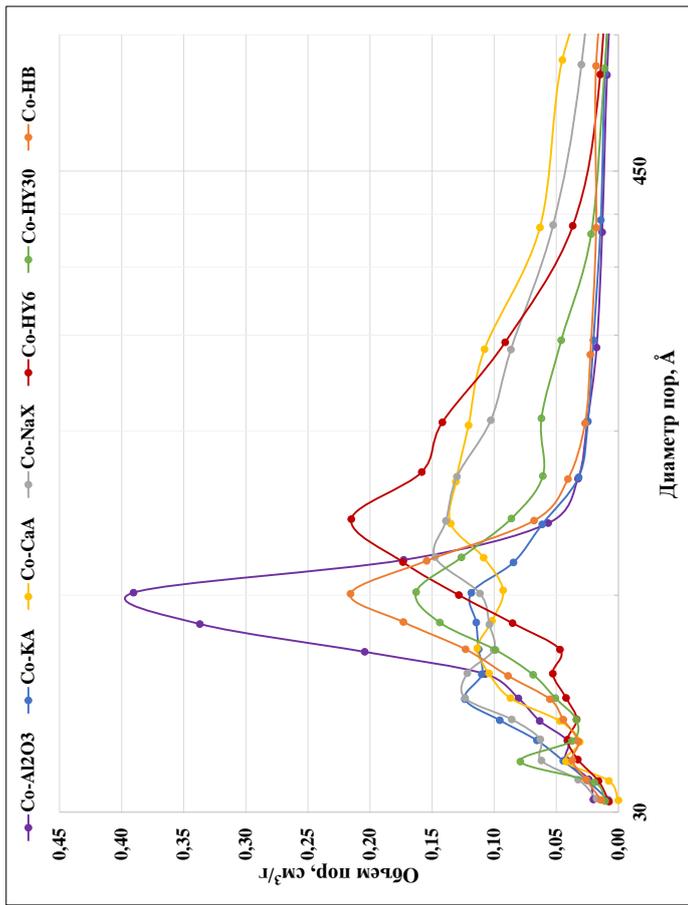


Рисунок 15. Распределение объема пор по размерам

Объем макропор пропиточных катализаторов увеличивался в 2 раза при введении в катализатор цеолитов КА, НУ6 и НВ и почти в 3 раза — при введении цеолитов СаА, NaX и НУ30. Объем пор диаметром 30–1000 Å снижался при введении всех цеолитов, кроме НУ30 (рис. 15а). Объем пор этих размеров определялся порами близкого диаметра 37–39 Å для всех цеолитсодержащих катализаторов, полученных пропиткой, кроме КА и НВ. Объем мезопор катализатора Со/КА определялся порами диаметром 67 Å, а Со/НВ — порами диаметром 59 Å.

Наибольшим объемом макропор среди композитов, полученных смешением, характеризовались катализаторы на основе цеолитов NaX и СаА (рис. 15б). Введение цеолита NaX в катализатор способствовало увеличению объема макропор в 1,8 раз, а цеолита СаА — в 1,4 раза. Введение цеолитов КА и НВ методом влажного смешения не привело к значительному изменению объема макропор по сравнению с бесцеолитным аналогом. Объем мезопор увеличивался в 1,3 раза при введении цеолитов СаА и NaX, а при введении цеолита КА — снижался в 1,4 раза. Объем мезопор катализатора Со-NaX определялся порами диаметром 50 и 88 Å, катализатора Со-КА — 48 Å и 76 Å, а Со-СаА — более крупными (диаметром 60 и 121 Å). Диаметр пор, определяющих объем мезопор катализаторов на основе цеолитов НУ30 и НВ и катализатора сравнения, составил 75–76 Å. Однако введение цеолита НУ30 привело к увеличению объема макропор на 15 % без изменения объема мезопор. Введение цеолита НУ6 привело к увеличению объема макропор на 18 % и объема мезопор на 23 %. Диаметр пор, определяющий объем мезопор катализатора Со-НУ6, составил 103 Å.

Введение цеолитов в катионных формах: СаА, NaX и КА в пропиточный катализатор привело к снижению его удельной поверхности со 106 м²/г до 93, 75 и 44 м²/г соответственно. Введение цеолитов НУ6, НВ и НУ30 привело к увеличению удельной поверхности катализаторов на их основе до 149, 155 и 192 м²/г, соответственно (табл. 12).

Введение цеолита КА методом влажного смешения в состав катализатора привело к снижению удельной поверхности катализатора на его основе с 91 м²/г до 76 м²/г (табл. 12). Введение остальных цеолитов привело к ее увеличению, причем катализаторы на их основе можно расположить в следующем ряду: СаА (103 м²/г) ≤ Со-НВ (108 м²/г) < Со-НУ6 (115 м²/г) ≤ Со-NaX (120 м²/г) < Со-НУ30 (131 м²/г).

Определение прочности катализаторов

Прочность гранул является характеристикой катализатора, которая определяет возможность его использования в реакторе с неподвижным слоем катализатора в течение всего времени эксплуатации. В таком реакторе катализатор теряет прочность вследствие изменения

температуры, эрозии газовым потоком реагентов, эрозии продуктами синтеза и давления слоя вышележащих гранул.

Таблица 13. Прочность гранул катализаторов

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

Прочность на раздавливание катализаторов определяли по методике, описанной в Главе 2.3. Для измерения прочности отбирали по 10 гранул каждого катализатора. Полученные значения усреднялись (таблица 13).

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

Таким образом, очевидно, что способ приготовления катализатора, включая метод введения активного металла, оказывает значительное влияние на физико-химические свойства катализатора. В частности, при изменении метода введения Co с пропитки на смешение изменяется расстояние между активными центрами, катализирующими образование углеводородов из CO и H₂ и их вторичные превращения, о чем косвенно свидетельствует снижение прочности гранул катализатора (табл. 13) и увеличение объема макропор (табл. 12).

Свойства цеолитов, на которых протекают вторичные превращения углеводородов СФТ, также оказывают значительное влияние на физико-химические характеристики Co катализаторов. Тип цеолита, в частности, определяющий его каркас, может оказывать влияние в первую очередь на его адсорбционные свойства благодаря различием размера входных окон и линейности каналов, а форма цеолита — благодаря различиям в свойствах катиона (например, заряда или размера). При этом изменяется удельная площадь поверхности катализатора и объем мезопор (табл. 12): у пропиточных катализаторов на основе катионированных цеолитов эти показатели заметно ниже.

В следующей главе будет рассмотрено влияние температуры синтеза и объемной скорости синтез-газа на основные показатели процесса и состав образующихся продуктов, полученных в присутствии пропиточных катализаторов Co/Al₂O₃, Co/KA, Co/CaA, Co/NaX,

Co/HY6, Co/HY30, Co/HB и катализаторов, приготовленных методом влажного смешения, Co-Al₂O₃, Co-КА, Co-СаА, Co-NaX, Co-HY6, Co-HY30, Co-HB.

3.1.2 Пропиточные катализаторы

Катализаторы, приготовленные методом пропитки соответствующего гранулированного носителя водным раствором нитрата кобальта по методике, описанной в Главе 2.1.1, содержали цеолиты в катионной (NaX, КА и СаА) и H-форме (HY6, HY30 и HB). Катализатор, также приготовленный пропиткой, но не содержащий цеолит, был выбран в качестве катализатора сравнения.

Влияние температуры синтеза

Известно, что стадия разработки катализаторов — постепенного повышения температуры синтеза в токе синтез-газа — является необходимым этапом синтеза Фишера–Тропша [46], поскольку в процессе разработки под действием реакционной среды формируются каталитически активные центры [170, 336]. Проведенные авторами [337] исследования показали, что в процессе разработки кобальтового катализатора происходит изменение состояния кобальта: под действием реакционной среды часть Co⁰ переходит в Co^{δ+}. Это приводит к изменению характера адсорбции СО. Таким образом, в процессе разработки происходит формирование активной поверхности катализатора.

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

На рисунке 16 представлена зависимость конверсии СО от температуры синтеза в присутствии пропиточных катализаторов. С увеличением температуры конверсия СО увеличивалась в присутствии всех катализаторов. Наибольшая конверсия СО — 80 % — была получена в присутствии катализатора, содержащего цеолит HB. Интересно отметить, что на зависимости, полученной в присутствии Co/HB, Co/HY6 Co/HY30 и бесцеолитного катализатора, наблюдалась «ступенька» при увеличении температуры синтеза со 190 до 210 °С, вероятно, связанная с капиллярной конденсацией продуктов синтеза [338]. Можно предположить, что в этой области температур происходит освобождение от воды капилляров связующего — оксида алюминия — и микропор цеолитов в H-форме. В присутствии цеолитов в катионной форме такое плато отсутствует благодаря гидрофильности таких цеолитов, в которых вода удерживается вблизи катионов электростатическими силами. Наименьшая конверсия СО была получена в присутствии пропиточного катализатора на основе цеолита КА — не более 20 % во всем интервале температур.

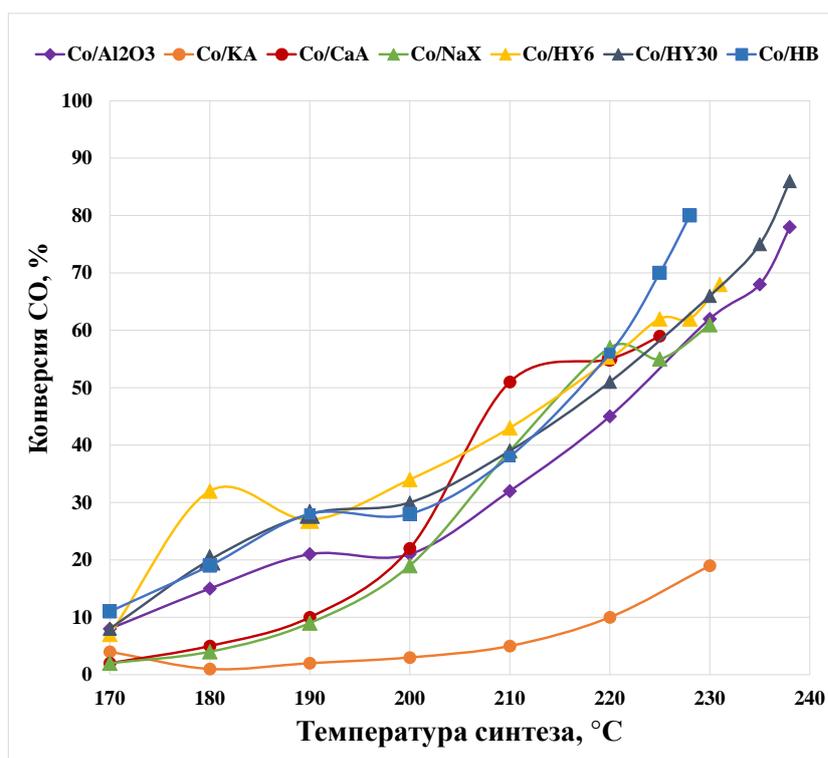


Рисунок 16. Зависимость конверсии СО от температуры СФТ

На рисунке 17 представлена зависимость селективности образования углеводородов C_{5+} от температуры синтеза. В присутствии всех катализаторов этот показатель снижался с увеличением температуры. В присутствии бесцеолитного и катализаторов, содержащих цеолиты HB и HY30, селективность образования углеводородов C_{5+} снижалась в 1,1–1,2 раза в интервале температур 190–210 °С. В присутствии катализаторов на основе катионированных цеолитов Co/CaA, Co/NaX снижение этого показателя в 1,5 и 1,3 раза соответственно наблюдалось при переходе от 210 к 220 °С. При этом в интервале температур 210–240 °С селективность образования углеводородов C_{5+} практически не зависела от температуры синтеза в присутствии всех катализаторов, кроме Co/CaA и Co/NaX.

На рисунке 18 представлена зависимость выхода углеводородов C_{5+} от температуры синтеза. В присутствии всех катализаторов выход жидких углеводородов увеличивался с повышением температуры синтеза. В присутствии катализаторов на основе H-форм цеолитов и бесцеолитного катализатора наблюдалась ступенька при 180–200 °С. Наибольший выход углеводородов C_{5+} — более 97 г/м³ — был получен в присутствии катализатора на основе цеолита HB. В присутствии катализаторов на основе цеолитов, катионированных щелочными и щелочноземельными металлами, выход углеводородов C_{5+} был заметно ниже и составлял 58 г/м³ в присутствии Co/NaX и Co/CaA и 21 г/м³ — Co/КА.

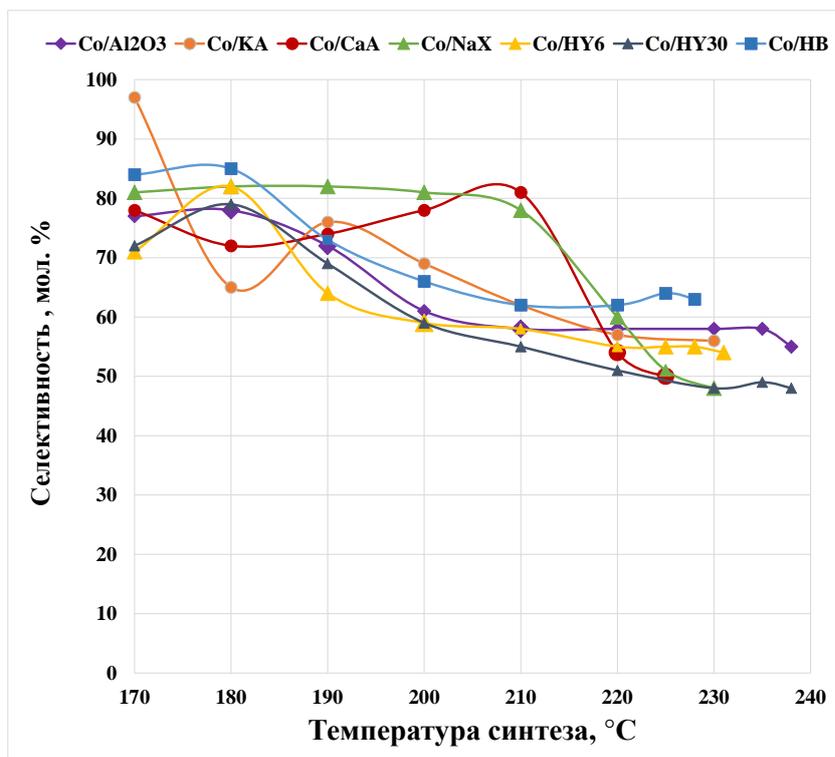


Рисунок 17. Зависимость селективности образования углеводородов C_{5+} от температуры СФТ

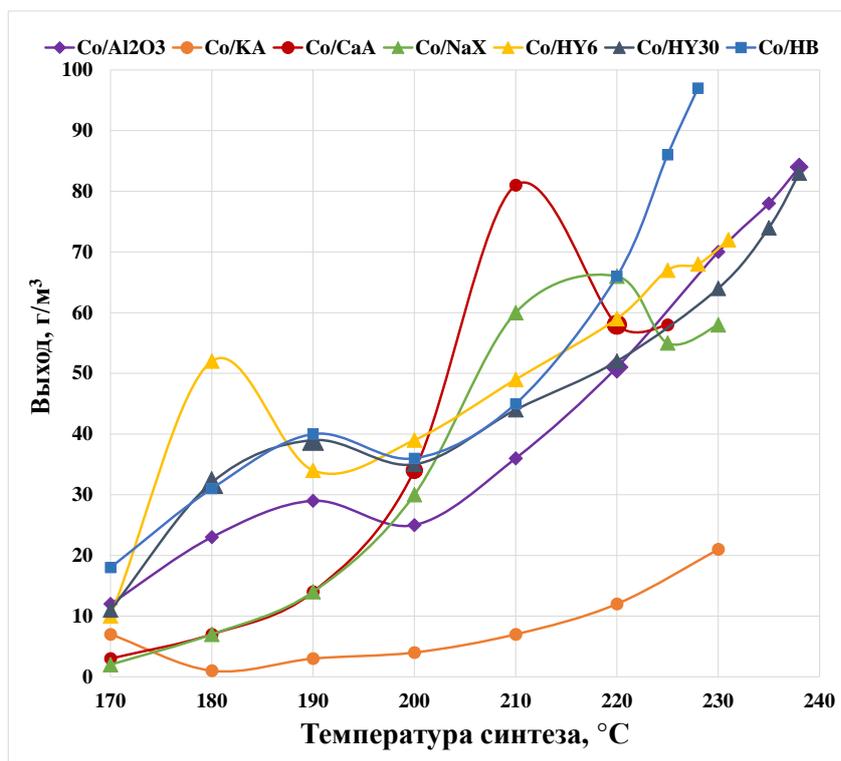


Рисунок 18. Зависимость выхода углеводородов C_{5+} от температуры СФТ

Селективность образования метана увеличивалась при повышении температуры синтеза в присутствии всех катализаторов (рис. 19). Однако характер этой зависимости несколько

отличался. В присутствии бесцеолитного катализатора и катализаторов на основе цеолитов в H-форме эта зависимость проходила через максимум при 210–230 °С, соответствующий 25–30 %. В то время как в присутствии катализаторов на основе цеолитов, катионированных Na и Ca, селективность образования метана резко увеличивалась — в 2,3–3,6 раз — при повышении температуры с 210 до 220 °С. В присутствии Co/КА этот показатель равномерно повышался с 1 до 20 % при увеличении температуры синтеза Фишера–Тропша. Таким образом, несмотря на литературные данные о резком увеличении образования метана при использовании цеолитов в качестве носителей по сравнению с традиционным катализатором синтеза Фишера–Тропша [316, 339], селективность катализатора, содержащего, цеолит HB была ниже, чем для бесцеолитного катализатора во всем интервале температур.

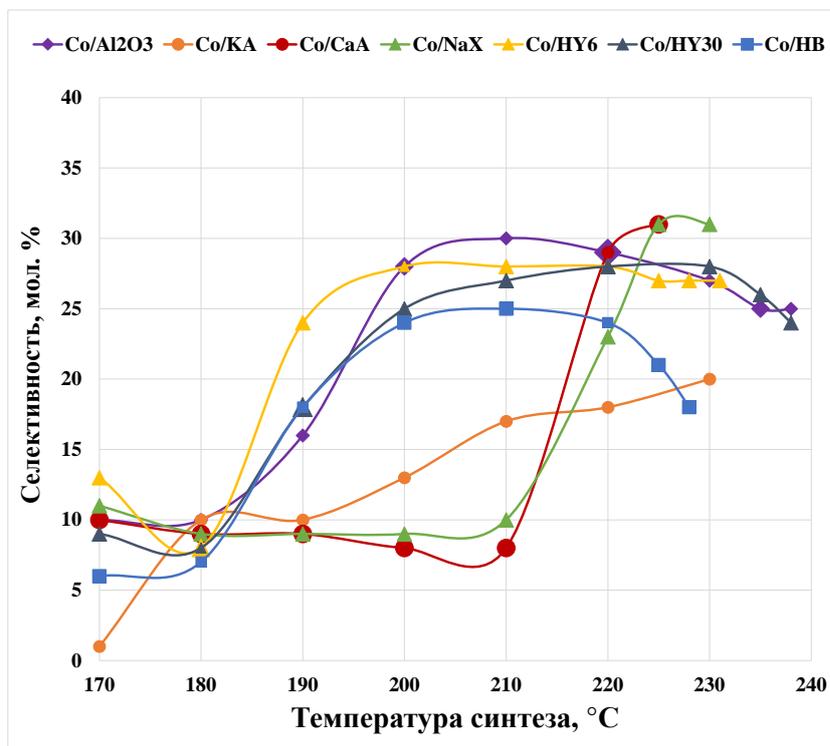


Рисунок 19. Зависимость селективности образования CH₄ от температуры СФТ

Селективность образования газообразных насыщенных углеводородов C₂–C₄ увеличивалась при повышении температуры синтеза (рис. 20), а ненасыщенных — снижалась в присутствии всех катализаторов (рис. 21). В присутствии катализаторов на основе цеолитов в H-форме насыщенные углеводороды C₂–C₄ образовывались с наибольшей селективностью (6–17 %) во всем интервале температур, однако в присутствии Co/HB этот показатель снижался до 3 % при температуре выше 220 °С (рис. 20).

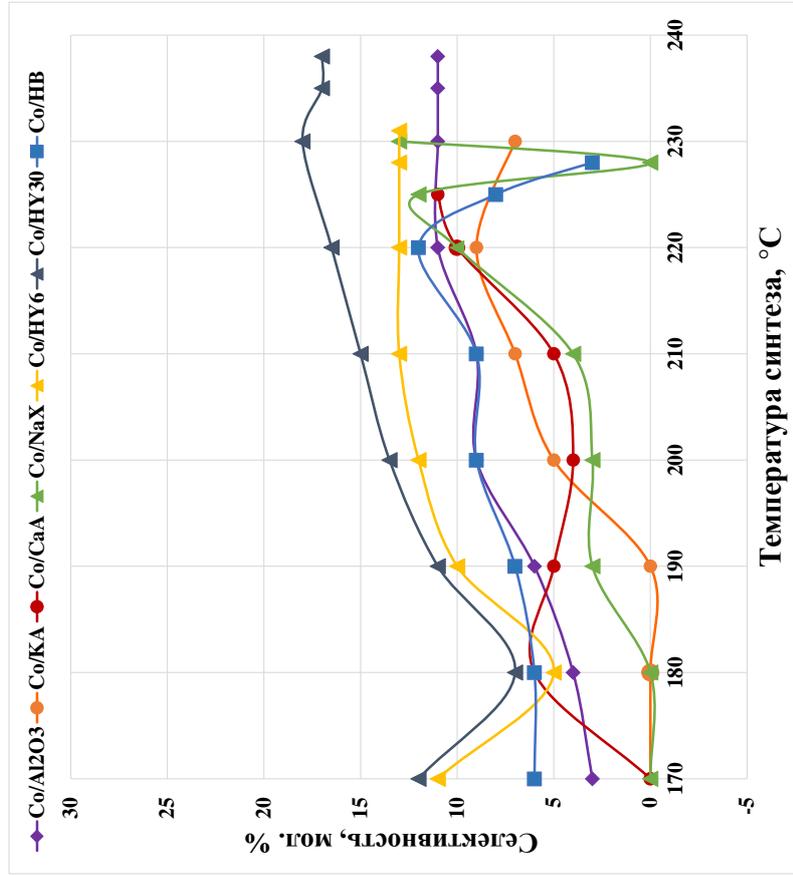


Рисунок 20. Зависимость селективности образования насыщенных углеводородов C₂-C₄ от температуры СФГ

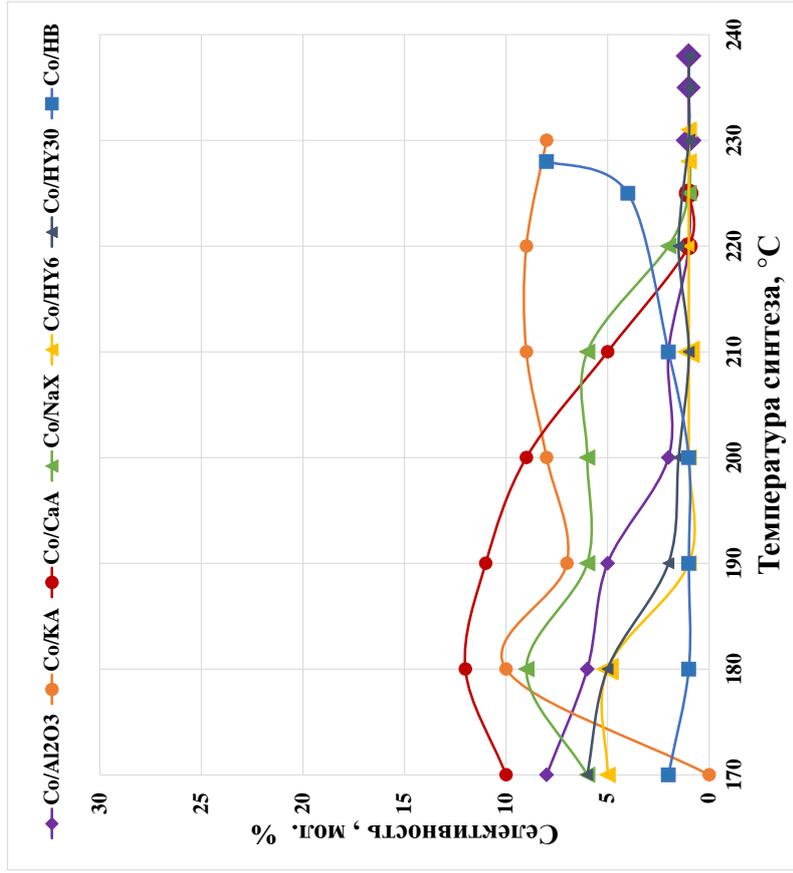


Рисунок 21. Зависимость селективности образования ненасыщенных углеводородов C₂-C₄ от температуры СФГ

В присутствии катализаторов, содержащих цеолиты в катионированной щелочными и щелочноземельными металлами форме, селективность образования насыщенных углеводородов C_2 – C_4 резко увеличивалась при переходе от 210 к 220 °С, достигая 9–10%. Стоит отметить, что в процессе разработки катализаторов, содержащих цеолиты в Н-форме, образовывалось в 1,5 раза меньше ненасыщенных углеводородов C_2 – C_4 по сравнению с бесцеолитным и катализаторами на основе катионных форм цеолитов (рис. 21).

На рисунке 22 представлена зависимость от температуры синтеза селективности образования еще одного побочного продукта — CO_2 . Наибольший показатель — 14% — во всем интервале температур был получен в присутствии катализатора Co/KA. В присутствии остальных катализаторов селективность образования CO_2 начинает заметно увеличиваться при температурах выше 220–230 °С, достигая максимума, который составляет 6–10 %, при наибольшей температуре.

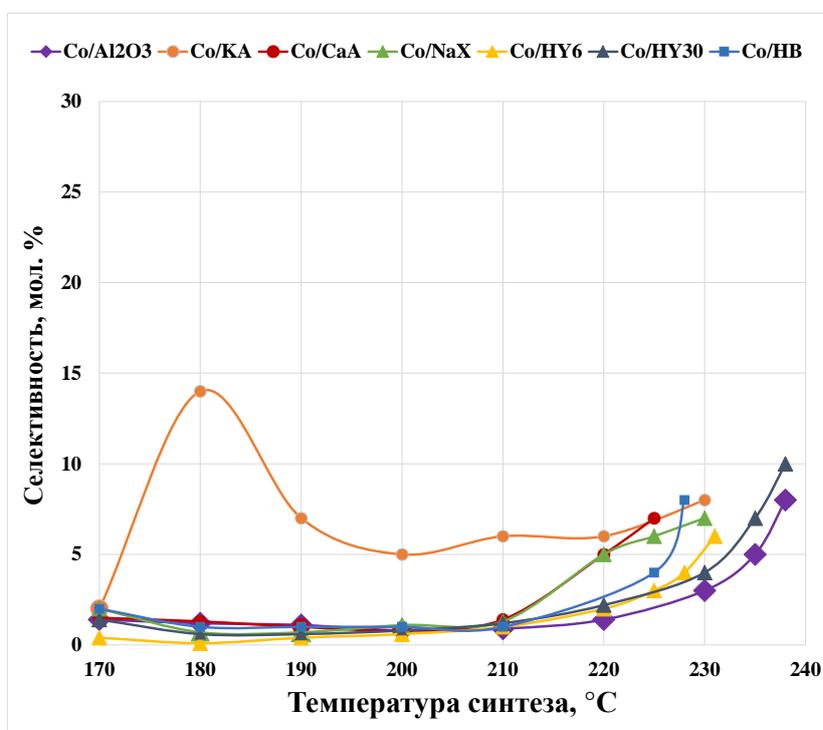


Рисунок 22. Зависимость селективности образования CO_2 от температуры СФТ

В результате анализа данных, полученных во время разработки катализаторов, для каждого из них были выбраны оптимальные температурные условия при 1000 ч⁻¹, соответствующие наибольшему выходу углеводородов C_{5+} с 1 нм³ синтез-газа (табл. 14). Интересно отметить, что введение цеолитов в состав кобальтового катализатора привело к снижению оптимальной температуры синтеза Фишера–Тропша. Можно предположить, что протекающие на поверхности катализатора реакции гидрокрекинга приводят к снижению вязкости жидких продуктов синтеза внутри пор гранулы катализатора и, как следствие,

облегчению их вывода из пор. Из данных таблицы 14 видно, что в присутствии Co/HB это позволило получить наибольший выход углеводородов C₅₊ (97 г/м³) с большей селективностью (63%) при более низких температурах по сравнению с бесцеолитным катализатором (228°C). Интересно отметить, что основные показатели синтеза, полученные в присутствии катализаторов на основе цеолитов, катионированных Ca и Na, были близки: так, K_{CO} составляла 59–61%, выход углеводородов C₅₊ — 58 г/м³, а селективность их образования — 48–50%.

Наибольшая конверсия CO в присутствии катализатора на основе цеолита КА не превышала 19 %. Вероятно, во время приготовления катализатора произошло отравление активных центров кобальта катионами калия [96, 340]: ионы K⁺ во время пропитки композитного носителя водным раствором Co(NO₃)₂·6H₂O блокировали оксиды кобальта и закрыли доступ водорода для их восстановления. Поэтому было принято решение исключить данный катализатор из дальнейших исследований.

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

Катализатор	Температура, °С	Конверсия CO, %	Выход углеводородов C ₅₊ , г/м ³	Селективность образования C ₅₊ , %	Селективность образования CH ₄ , %
Co/Al ₂ O ₃	238	78	84	55	25
Co/КА	230	19	21	56	20
Co/CaA	225	59	58	50	31
Co/NaX	230	61	58	48	31
Co/HY6	231	68	72	54	27
Co/HY30	238	86	83	48	24
Co/HB	228	80	97	63	18

Влияние объемной скорости синтез-газа

После окончания разработки катализатора объемную скорость синтез-газа увеличивали до 6000 ч⁻¹ с шагом 1000 ч⁻¹. При необходимости при таком переходе поднимали и температуру синтеза на 3–5 °С. Таким образом, для каждого катализатора были получены зависимости основных показателей синтеза Фишера–Тропша от объемной скорости синтез-газа. Так как производительность пропиточного бесцеолитного катализатора Co/Al₂O₃ при повышении скорости синтез-газа до 3000 ч⁻¹ практически не увеличилась, его тестирование при более высоких скоростях не проводили.

Высокопроизводительный гранулированный катализатор синтеза Фишера–Тропша, осложненного диффузионными ограничениями, должен характеризоваться системой макропор оптимального объема, кроме того, немаловажное значение для интенсивного массообмена имеют форма и размер гранул [137, 338]. Поэтому при изучении влияния объемной скорости на

основные показатели синтеза Фишера–Тропша в качестве основного параметра для сравнения катализаторов была использована производительность по целевому продукту — количество (кг) жидких углеводородов C_{5+} , образовавшихся на единице объема катализатора (m^3) за единицу времени (ч). Рассчитанная таким образом производительность учитывает плотность засыпки гранулированного катализатора, что является важнейшим параметром при его использовании в трубчатом реакторе с фиксированным слоем, поскольку использование в составе катализаторов компонентов с различной плотностью приводит к изменению его массы, в то время как объем реактора не меняется.

На рисунке 23 представлена зависимость конверсии CO от объемной скорости синтез-газа. В присутствии цеолитсодержащих катализаторов конверсия CO снижалась с увеличением скорости синтез-газа, достигая максимального значения, соответствующего 88 % в присутствии Co/HY6, 86 % — Co/HB и 73 % — Co/CaA, при 2000 ч^{-1} , и 63 % — Co/NaX, при 3000 ч^{-1} . Исключение составил катализатор Co/HY30, в присутствии которого конверсия CO снижалась в 1,2 раза при повышении скорости газа с 1000 до 3000 ч^{-1} , а при дальнейшем ее повышении мало изменялась и составляла 69–74 %. Характер зависимости, полученной в присутствии бесцеолитного катализатора, заметно отличался: конверсия CO равномерно снижалась при повышении скорости синтез-газа, составляя 78% при 1000 ч^{-1} и 52% при 3000 ч^{-1} .

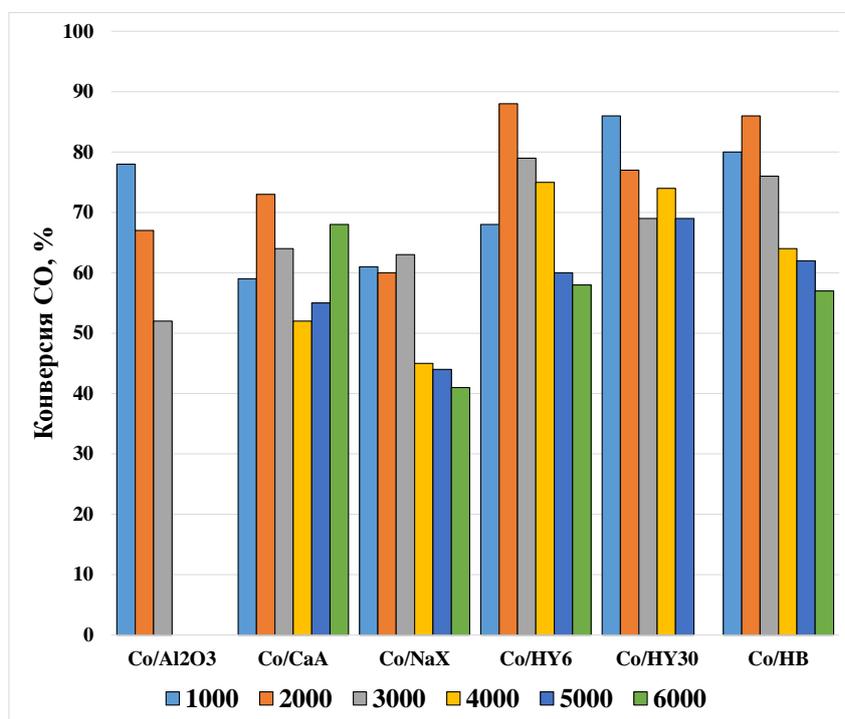


Рисунок 23. Зависимость конверсии CO от объемной скорости синтез-газа

Среди катализаторов на основе катионированных цеолитов наибольшая селективность образования углеводородов C_5 и выше была получена в присутствии катализатора на основе NaX (рис. 24). Зависимость селективности образования углеводородов C_{5+} от скорости синтез-

газа в его присутствии проходила через максимум при 4000 ч^{-1} (58 %), в присутствии Co/CaA — при 2000 ч^{-1} (54 %). При этом селективность катализатора сравнения в образовании этих продуктов снижалась с 55% при 1000 ч^{-1} до 52% при 3000 ч^{-1} .

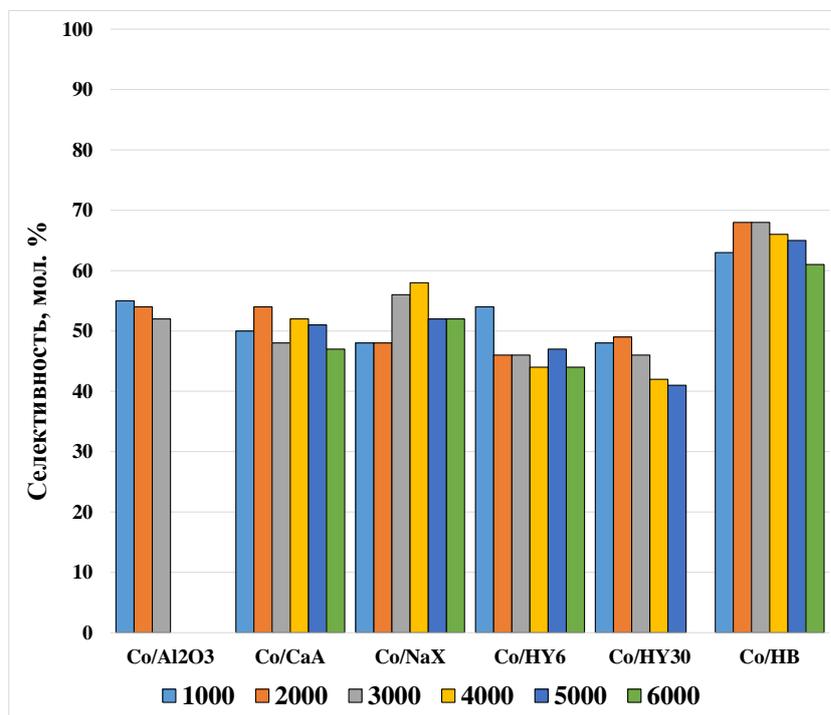


Рисунок 24. Зависимость селективности образования углеводородов C_{5+} от объемной скорости синтез-газа

В присутствии катализатора Co/HY30 селективность образования углеводородов C_{5+} снижалась с 48–49% при 1000 – 2000 ч^{-1} до 41% при 5000 ч^{-1} (рис. 24), катализатора на основе цеолита HV — была наибольшей во всем интервале скоростей синтез-газа: 61–68 %. В присутствии катализатора Co/HY6 в интервале объемных скоростей 2000 – 6000 ч^{-1} селективность образования углеводородов C_5 и выше изменялась незначительно и составляла 44–47 %.

Селективность образования метана увеличивалась с повышением объемной скорости синтез-газа в присутствии большинства катализаторов (рис. 25). В присутствии катализаторов, содержащих катионированные цеолиты, зависимость этого показателя от скорости синтез-газа характеризовалась минимумом: 26% при 2000 ч^{-1} в присутствии Co/CaA и 22% при 4000 ч^{-1} — Co/NaX. Наибольшая селективность образования одного из основных побочных продуктов во всем интервале объемных скоростей была получена в присутствии катализаторов на основе низкомолекулярных цеолитов (22–31 %).

Характер зависимостей селективности образования метана от объемной скорости синтез-газа, полученных в присутствии катализаторов на основе цеолитов в H-форме, был близок (рис. 25). В их присутствии наблюдалось постепенное увеличение селективности

образования метана при повышении объемной скорости синтез-газа. Причем можно отметить, что селективность образования этого продукта зависела от модуля цеолита Y снижаясь в ряду: $Co/HY6$ (27–31%) > $Co/HY30$ (24–28%). Кроме того, нельзя не отметить преобладающую роль типа цеолита: в присутствии катализатора, содержащего цеолит HV , метан образовывался с наименьшей селективностью — 17 %, которая при повышении объемной скорости синтез-газа до 6000 ч^{-1} увеличивалась до 22 %. Селективность катализатора сравнения в образовании этого продукта увеличивалась с 25% при 1000 ч^{-1} до 28% при 3000 ч^{-1} .

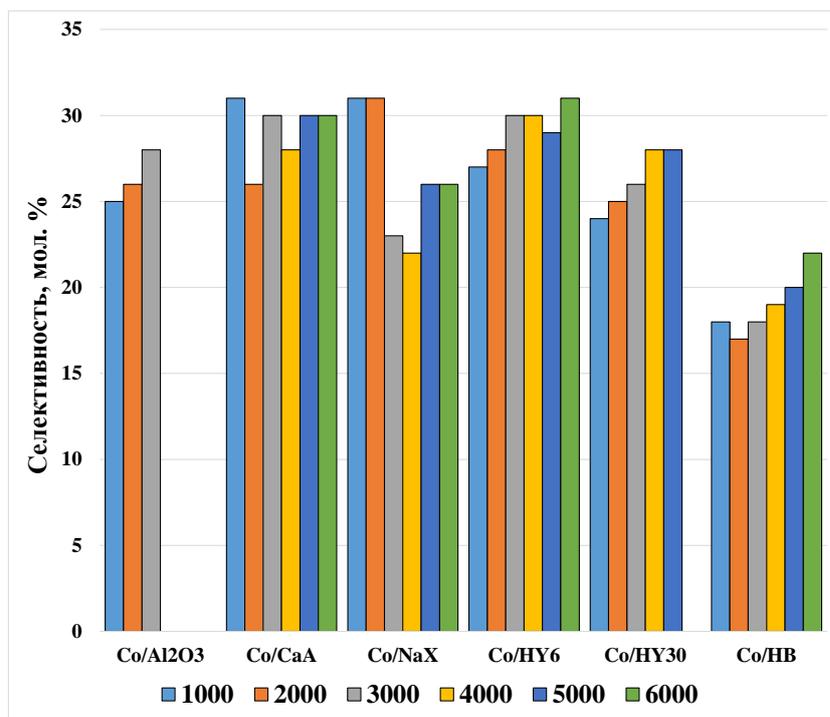


Рисунок 25. Зависимость селективности образования CH_4 от объемной скорости синтез-газа

Зависимости селективности образования насыщенных и ненасыщенных углеводородов C_2 – C_4 от объемной скорости синтез-газа представлены на рисунках 26 и 27 соответственно. В присутствии катализаторов на основе катионных форм цеолитов и катализатора сравнения селективность образования насыщенных углеводородов C_2 – C_4 мало изменялась с увеличением скорости синтез-газа и составляла 10–13 % во всем интервале скоростей (рис. 26). В присутствии катализаторов $Co/HY6$ и $Co/HY30$ этот показатель увеличивался с 13 до 18 % и с 17 до 21 % соответственно при повышении объемной скорости синтез-газа с 1000 до 6000 ч^{-1} . Наименьшая селективность образования насыщенных углеводородов C_2 – C_4 была получена в присутствии катализатора Co/HV — не более 10 % во всем интервале объемных скоростей (рис. 26). Т.е. селективность образования этих продуктов определялась в первую очередь формой цеолита, во вторую — типом, а в третью — модулем.

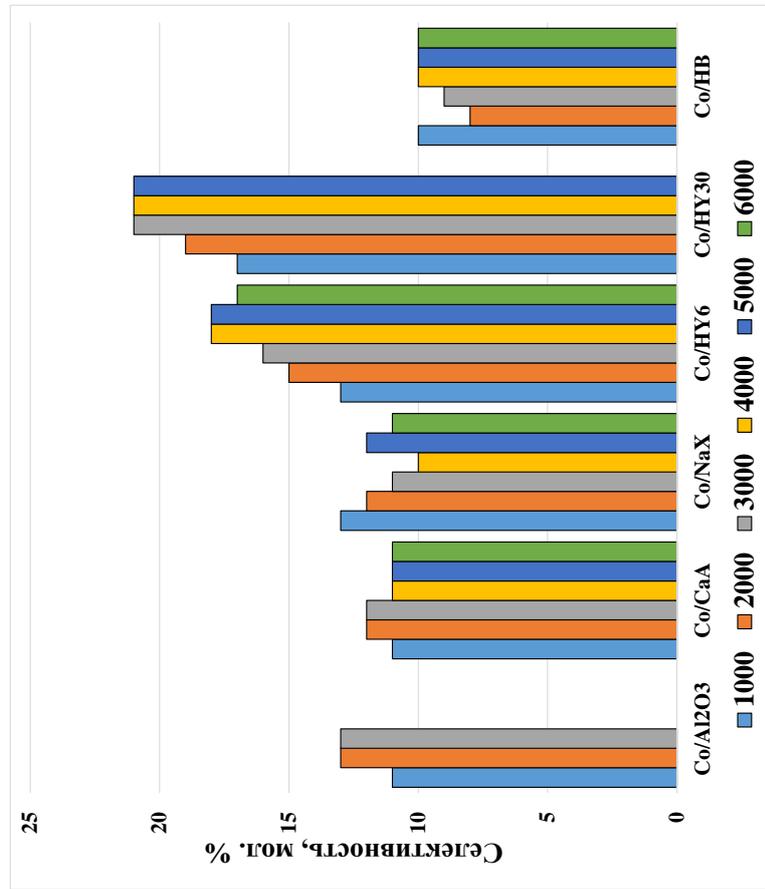


Рисунок 26. Зависимость селективности образования насыщенных углеводородов C₂-C₄ от объемной скорости синтеза-газа

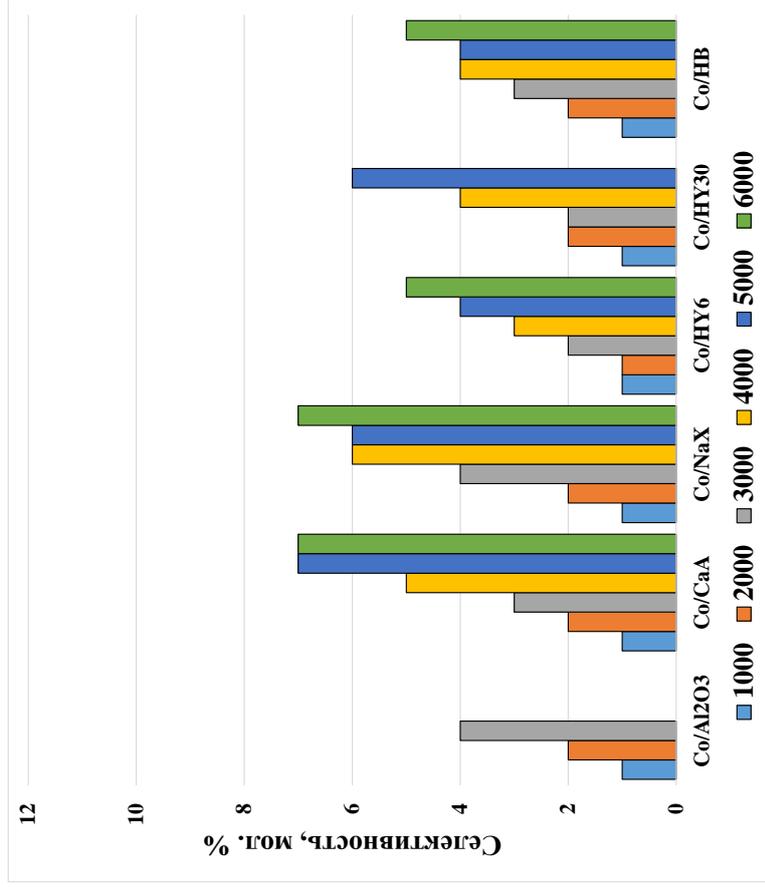


Рисунок 27. Зависимость селективности образования ненасыщенных углеводородов C₂-C₄ от объемной скорости синтеза-газа

Селективность образования ненасыщенных углеводородов C_2-C_4 увеличивалась при повышении скорости газа в присутствии всех катализаторов (рис. 27). По-видимому, это связано со снижением времени контакта, а именно, вероятности вторичных превращений олефинов или их гидрирования. Интересно отметить, что селективность образования этих продуктов увеличивается в присутствии всех цеолит-содержащих катализаторов, причем в присутствии катионных форм — в большей степени.

Селективность образования CO_2 снижалась при увеличении объемной скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов (рис. 28). Наибольший показатель был получен при 1000–2000 $ч^{-1}$ в присутствии катализатора сравнения и катализаторов, содержащих цеолиты в H-форме: 8–10 %. Однако увеличение объемной скорости синтез-газа приводило к снижению селективности образования этого побочного продукта до 1–3 %, тогда как в присутствии катализаторов на основе катионных форм цеолитов наименьшая селективность образования CO_2 составляла 4%.

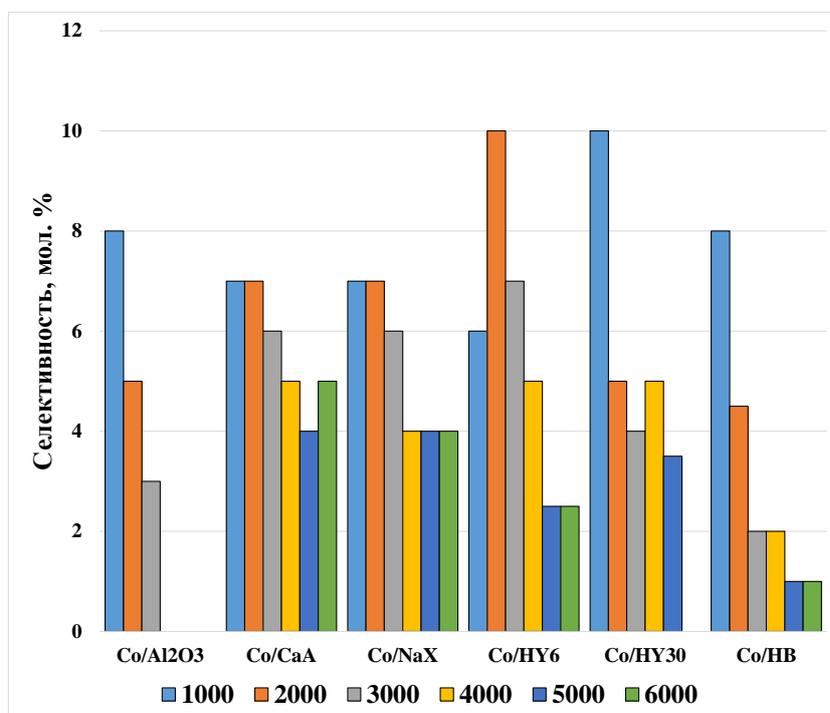


Рисунок 28. Зависимость селективности образования CO_2 от объемной скорости синтез-газа

В присутствии всех катализаторов производительность увеличивалась при повышении объемной скорости синтез-газа (рис. 29). В присутствии катализаторов на основе цеолитов в катионной форме Co/NaX и Co/CaA — с 51 $кгC_{5+}/(м^3 \cdot ч)$ при 1000 $ч^{-1}$ до 220 и 326 $кгC_{5+}/(м^3 \cdot ч)$ при 6000 $ч^{-1}$ соответственно, а в присутствии катализаторов на основе цеолитов в H-форме — соответственно с 63–87 $кгC_{5+}/(м^3 \cdot ч)$ до 249–373 $кгC_{5+}/(м^3 \cdot ч)$. Производительность катализаторов снижалась в следующем ряду: Co/HB (373 $кгC_{5+}/(м^3 \cdot ч)$) > Co/CaA (326 $кгC_{5+}/(м^3 \cdot ч)$) > Co/HY6

(269 кгC₅₊/(м³·ч)) > Co/HY30 (249 кгC₅₊/(м³·ч)) > Co/NaX (220 кгC₅₊/(м³·ч)) > Co/Al₂O₃ (141 кгC₅₊/(м³·ч)). Таким образом, присутствие цеолита независимо от его свойств приводило к повышению Co катализатора в синтезе Фишера–Тропша.

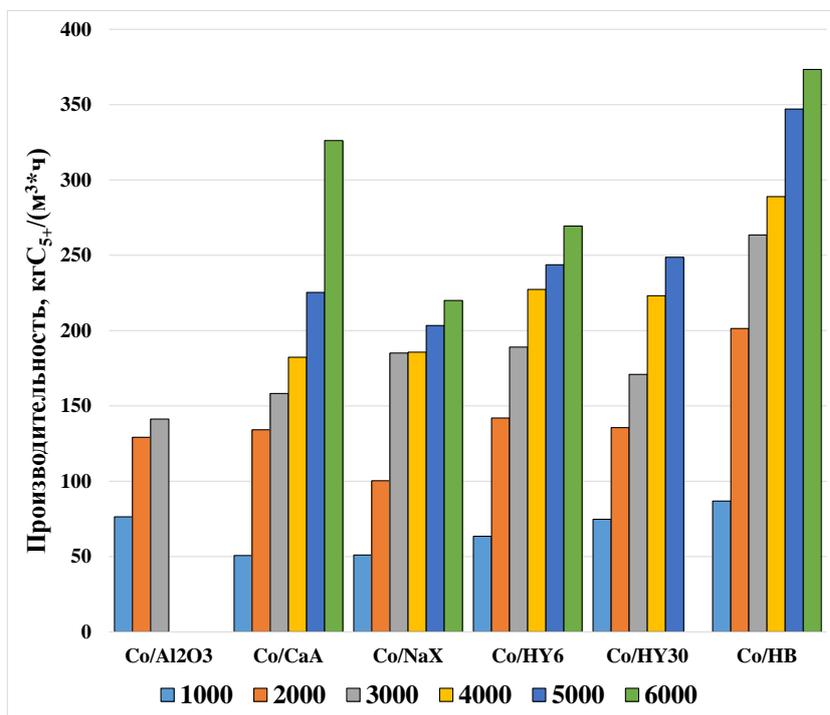


Рисунок 29. Зависимость производительности углеводородов C₅₊ от объемной скорости синтез-газа

Удельная активность всех катализаторов увеличивалась при повышении объемной скорости синтез-газа (рис. 30). Несмотря на то, что в синтезе при 1000 ч⁻¹ их активность была достаточно близкой (17–25 мкмольСО/(гCo·с)), степень повышения этого показателя при снижении времени контакта была разной. Наибольшей активностью характеризовался катализатор на основе цеолита CaA: 135·мкмольСО/(гCo·с) при 6000 ч⁻¹. Наименьшей — бесцеолитный катализатор — 33·мкмольСО/(гCo·с) при 3000 ч⁻¹. Важно отметить, что катализатор, в присутствии которого была получена наибольшая производительность — Co/HV — был наименее активным среди цеолитсодержащих образцов во всем интервале объемных скоростей: 76 мкмольСО/(гCo·с) при 6000 ч⁻¹. Таким образом, для получения высокопроизводительного гранулированного катализатора необходимо учитывать первоочередную роль массо- и теплообмена в грануле [83, 158].

Таким образом все пропиточные катализаторы независимо от наличия цеолита, его типа и формы, были активны в синтезе Фишера–Тропша. Исключение составил катализатор на основе цеолита KA, конверсия СО в присутствии которого не превышала 19 % даже при 230°С, поскольку ионы K⁺ в ходе пропитки композитного носителя водным раствором Co(NO₃)₂·6H₂O

перешли в кислый раствор соли и, по-видимому, блокировали оксиды кобальта, воспрепятствовав их восстановлению.

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

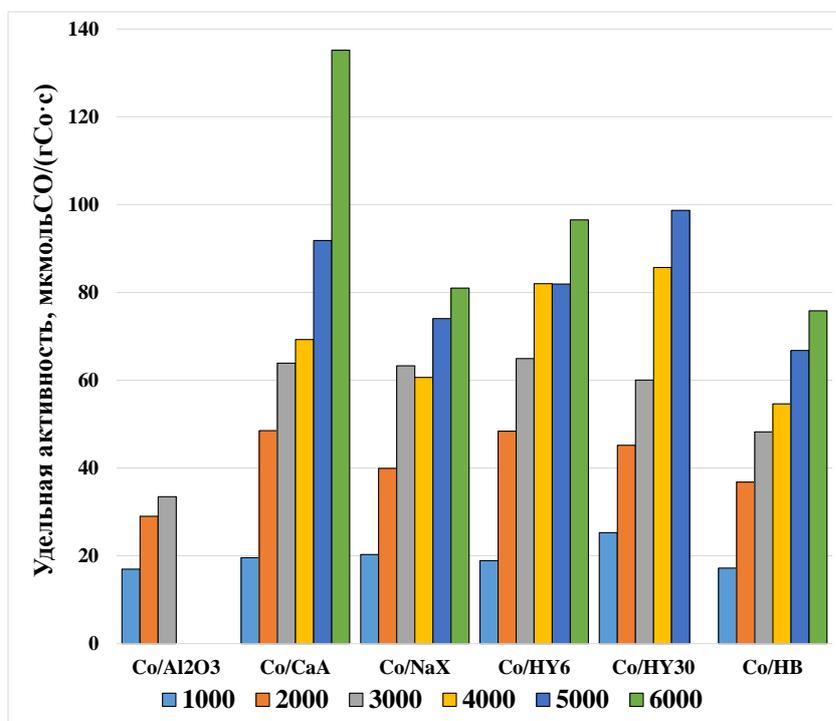


Рисунок 30. Зависимость удельной активности катализатора от объемной скорости синтез-газа

Состав углеводородов C₅₊

Состав углеводородов C₅₊, образующихся в синтезе Фишера–Тропша, зависит от наличия цеолита в составе катализатора и свойств этого цеолита [132, 309, 339, 341–343]. На бесцеолитных кобальтовых катализаторах традиционно образуются насыщенные длинноцепочные углеводороды нормального строения [1, 22, 344–345]. Добавление цеолита в катализатор Фишера–Тропша приводит к снижению доли высокомолекулярных продуктов в составе синтетической нефти и позволяет получать высокое содержание фракций C₅–C₁₀ и C₁₁–C₁₈. При этом в зависимости от свойств цеолита в составе катализатора возможно увеличение в углеводородах C₅₊ доли олефинов и изопарафинов.

При повышении объемной скорости синтез-газа содержание фракции C₅–C₁₀ в углеводородах C₅₊ увеличивалось в присутствии всех катализаторов (рис. 31). Содержание этой фракции было ниже в присутствии катализаторов, содержащих цеолиты в катионной форме во

всем интервале объемных скоростей, которое не превышало 67 % в присутствии Co/CaA и 58% — Co/NaX. Наибольшее количество углеводородов C₅₊ образовывалось в присутствии Co/HB — 84 %. Наибольшее содержание углеводородов C₅–C₁₀ в жидких продуктах, полученных в присутствии Co/HY6 и Co/HY30, составило 73–74 %. Образовавшиеся в присутствии бесцеолитного катализатора углеводороды C₅₊ содержали 46–51 % фракции C₅–C₁₀.

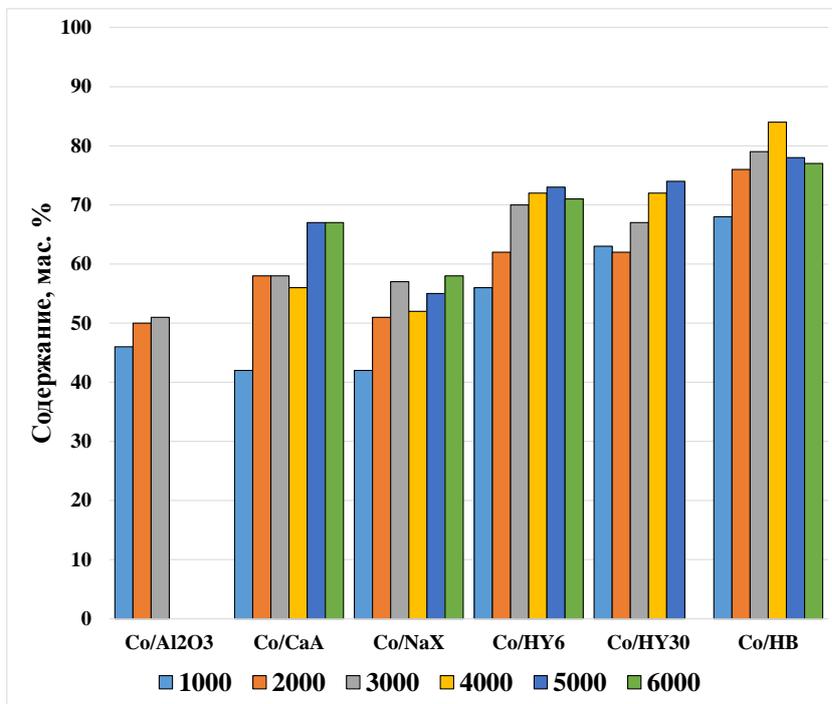


Рисунок 31. Зависимость содержания фракции C₅-C₁₀ от объемной скорости синтез-газа

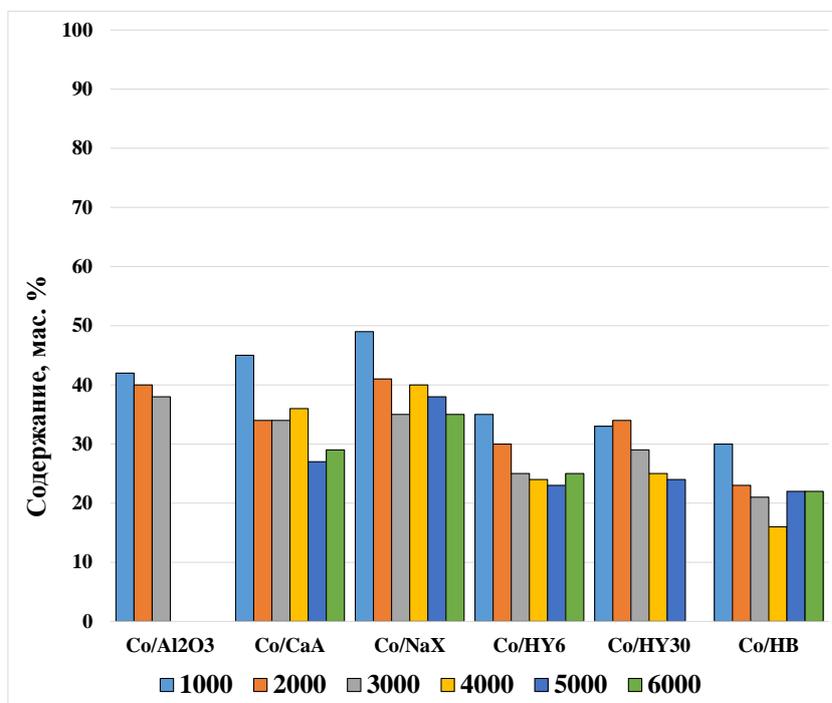


Рисунок 32. Зависимость содержания фракции C₁₁-C₁₈ от объемной скорости синтез-газа

Содержание фракции $C_{11}-C_{18}$ в углеводородах C_{5+} снижалось при повышении объемной скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов (рис. 32). Наибольшее количество этой фракции образовывалось в присутствии катализаторов на основе катионной формы цеолитов Co/NaX и Co/CaA в синтезе при 1000 ч^{-1} — 49 и 45 % соответственно. В присутствии катализаторов на основе цеолитов в Н-форме доля этой фракции в углеводородах C_{5+} была заметно ниже. Наименьшее количество фракции $C_{11}-C_{18}$ было получено в присутствии Co/HV , которое составляло 16–23 % при $2000-6000\text{ ч}^{-1}$. В присутствии катализаторов $Co/HY6$ и $Co/HY30$ образовывались углеводороды C_{5+} , содержащие минимум 23–24 % фракции $C_{11}-C_{18}$. В присутствии бесцеолитного катализатора образовывались жидкие углеводороды, в которых содержалось 38–42 % фракции $C_{11}-C_{18}$. Таким образом, в присутствии пропиточных катализаторов на основе катионных форм цеолитов образовывалось большее количество фракции $C_{11}-C_{18}$ по сравнению с катализатором сравнения и катализаторами, содержащими цеолиты в Н-форме.

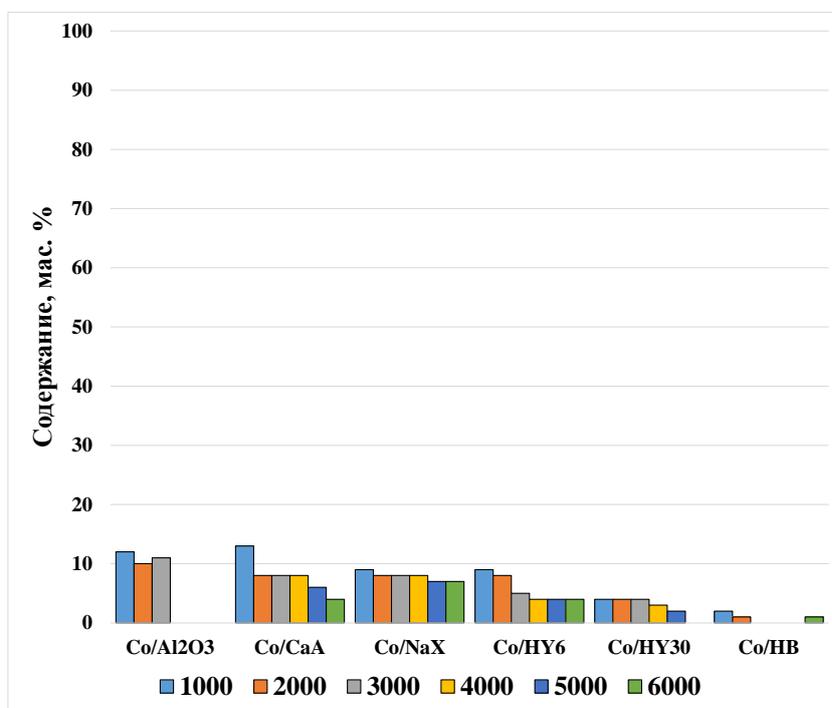


Рисунок 33. Зависимость содержания фракции C_{19+} от объемной скорости синтез-газа

Содержание углеводородов C_{19} и выше в жидких продуктах синтеза снижалось при повышении объемной скорости синтез-газа в присутствии Co/CaA и $Co/HY6$ (до 4 % при 6000 ч^{-1}) и мало изменялось — Co/Al_2O_3 (10–12 %), Co/NaX (7–9 %), $Co/HY30$ (2–4 %) и Co/HV (0–2 %) (рис. 33). В присутствии образцов на основе катионных форм цеолитов образовывалось большее количество углеводородов C_{19+} по сравнению с катализаторами на основе цеолитов в Н-форме. Следует отметить, что введение цеолита в состав пропиточного катализатора,

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

Таким образом, введение цеолитов в H-форме в состав композитного катализатора, приготовленного пропиткой, привело к увеличению содержания в синтетической нефти фракции C_5-C_{10} не менее чем в 1,3 раза по сравнению с бесцеолитным катализатором. Введение цеолитов CaA и NaX в состав катализатора привело к снижению доли высокомолекулярных продуктов C_{19+} в 1,3–1,4 по сравнению с бесцеолитным катализатором. Следует отметить, что фракционный состав углеводородов C_{5+} зависел от формы и типа цеолита и не зависел — от его модуля.

Групповой состав углеводородов C_{5+} также зависел от наличия и типа цеолита, входящего в состав катализатора Фишера–Тропша, и от объемной скорости синтез-газа (рис. 34–36). Содержание олефинов в углеводородах C_{5+} увеличивалось с повышением объемной скорости синтеза-газа в присутствии всех катализаторов (рис. 34). Доля ненасыщенных углеводородов в синтетической нефти не зависела от природы катиона в катализаторах на основе катионированных цеолитов, увеличиваясь с 3–4 до 17–19 %. Наибольшее количество этих углеводородов было получено в присутствии Co/HV, содержание которых в углеводородах C_{5+} достигало 40 %. Следует отметить, что наименьшее количество олефинов содержали углеводороды C_{5+} , полученные в присутствии бесцеолитного катализатора во всем диапазоне скоростей синтез-газа — 2–4 %.

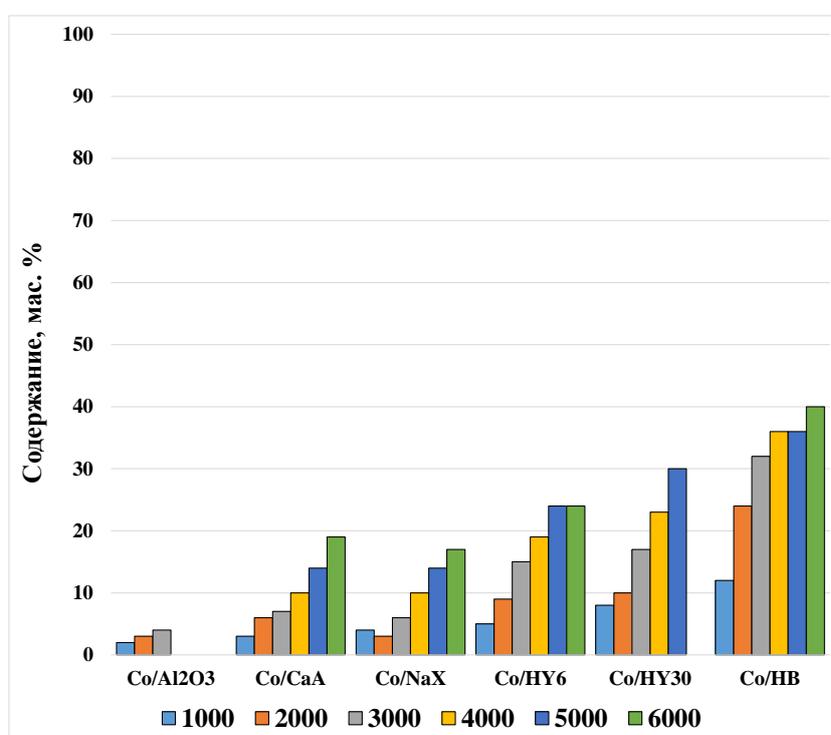


Рисунок 34. Зависимость содержания олефинов от объемной скорости синтез-газа

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

Количество изопарафинов в углеводородах C₅₊ в меньшей степени зависело от объемной скорости синтеза-газа (рис. 36). Однако тип цеолита и катиона оказывал заметное влияние на выход этих продуктов. Так, наименьшее количество насыщенных изомеров содержалось в углеводородах C₅₊, полученных в присутствии Na-формы цеолита X (не более 10 %), а наибольшее — H-формы цеолита V. В целом H-формы цеолитов были более активны в изомеризации, чем катионные. Синтетическая нефть, полученная в присутствии катализатора сравнения, содержала 8–11 % изопарафинов.

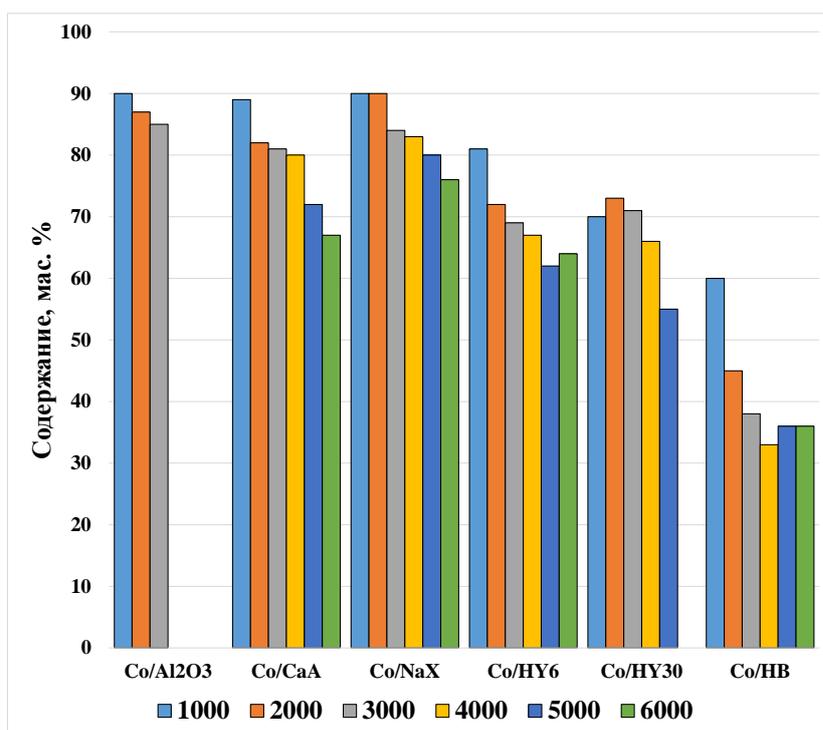


Рисунок 35. Зависимость содержания н-парафинов от объемной скорости синтез-газа

Таким образом, введение в пропиточный катализатор цеолитов привело к увеличению доли олефинов в синтетической нефти, причем H-формы цеолитов были более активны в образовании этих продуктов. В присутствии катализатора Co/HV образовывались углеводороды C₅₊, обогащенные олефинами и изопарафинами, а катионных форм цеолитов — линейными парафинами. Следует отметить, что групповой состав углеводородов C₅₊ зависел не

только от типа и формы цеолита, но и от модуля: увеличение модуля цеолита Y привело к повышению доли олефинов и снижению — н-парафинов практически во всем интервале скоростей синтез-газа.

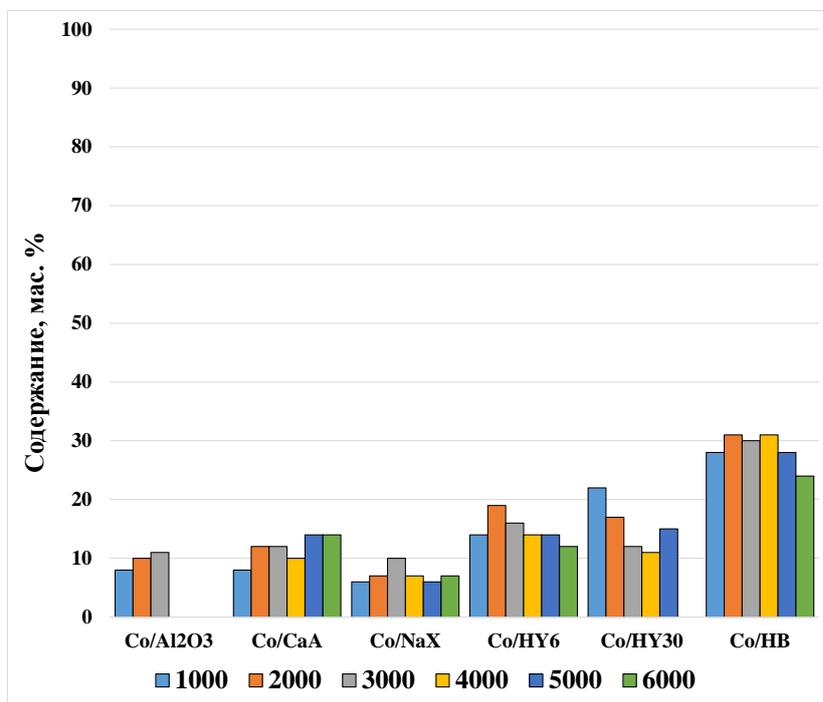


Рисунок 36. Зависимость содержания изопарафинов от объемной скорости синтез-газа

3.1.3 Катализаторы смешения

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

Влияние температуры синтеза

На рисунке 37 представлена зависимость конверсии CO от температуры синтеза, полученная в присутствии всех испытанных катализаторов. Очевидно, что этот показатель увеличивался при повышении температуры синтеза независимо от состава катализатора. Наибольшая конверсия CO — 80 % — была получена в присутствии катализатора, содержащего цеолит HV. Наименьшая конверсия CO при наибольшей температуре была получена в присутствии катализатора на основе цеолита HY6 — 68 %. Интересно отметить, что на зависимостях, полученных в присутствии Co-HY30, Co-HY6 и бесцеолитного катализатора, наблюдалась «ступенька» при увеличении температуры синтеза со 180 до 200 °C (Co-HY30) и

с 200 до 210 °С (Co-HY6, Co-Al₂O₃), вероятно, связанная с капиллярной конденсацией продуктов синтеза [359]. Отличие от зависимостей, полученных в присутствии соответствующих пропиточных катализаторов объясняется, вероятно, различиями во вторичной пористой системе катализаторов, полученных пропиткой и смешением.

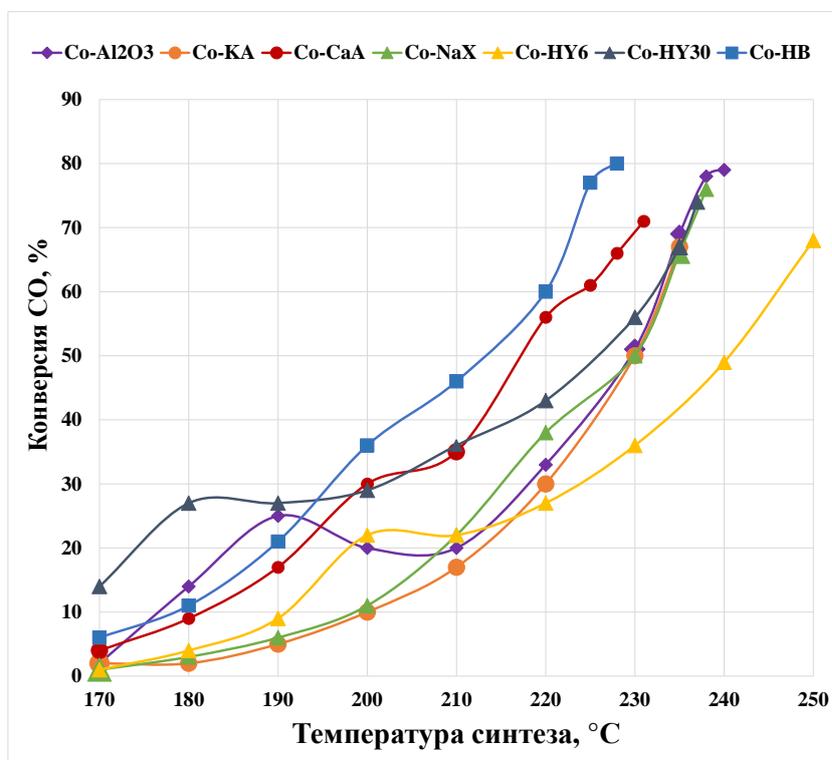


Рисунок 37. Зависимость конверсии СО от температуры СФТ

На рисунке 38 представлена зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ от температуры синтеза. В присутствии всех катализаторов этот показатель снижался при увеличении температуры синтеза. Наиболее резкое (более, чем в 1,4 раза) снижение селективности образования жидких углеводородов наблюдалось при переходе от 210 к 230 °С в присутствии катализаторов на основе катионированных цеолитов. В присутствии H-форм цеолитов и катализатора сравнения снижение этого показателя было более плавное и происходило в более широком интервале температур. Селективность образования углеводородов C₅₊ при этом снижалась в 1,3–1,7 раз. Интересно отметить, что в интервале температур 220–240 °С селективность образования жидких углеводородов не зависела от температуры синтеза в присутствии всех испытанных катализаторов, за исключением Co-KA.

На рисунке 39 представлена зависимость выхода углеводородов C₅₊ от температуры синтеза. В присутствии всех катализаторов этот показатель увеличивался с повышением температуры синтеза. Наибольший выход этого продукта — 92 г/м³ — был получен в присутствии катализатора на основе цеолита HB. Наименьший — в присутствии катализатора, содержащего CaA — 62 г/м³. Интересно отметить, что на зависимости, полученной в

присутствии катализаторов на основе цеолитов в H-форме, CaA и бесцеолитного катализатора, наблюдалась «ступенька» в интервале температур 180–210 °С (Co-HY30, Co-Al₂O₃), 200–210 °С (Co-HB и Co-CaA) и 210–220 °С (Co-HY6), связанная, с капиллярной конденсацией [338].

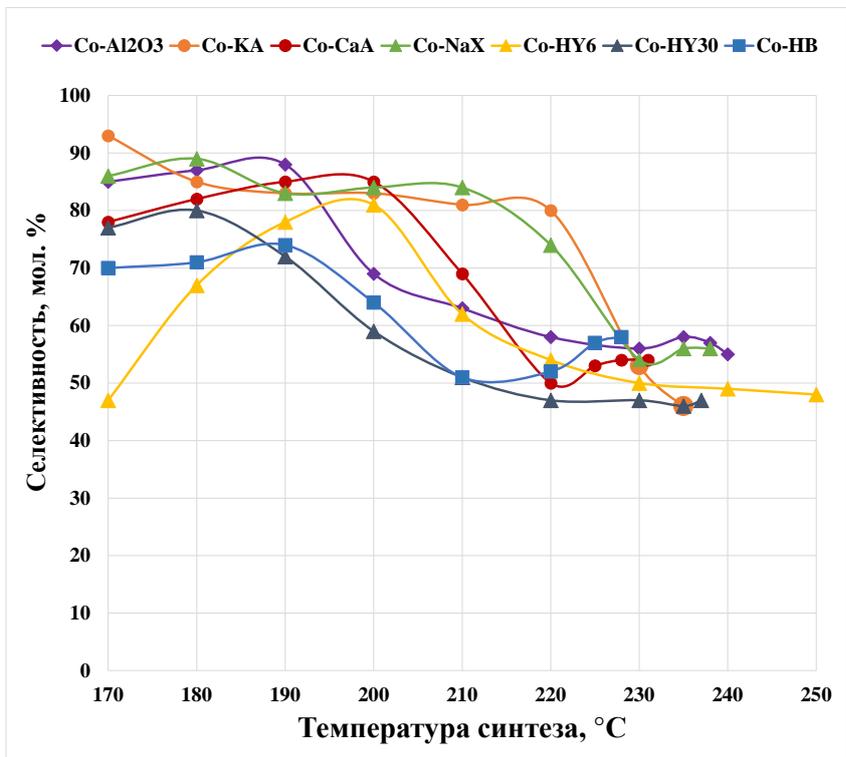


Рисунок 38. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ от температуры СФТ

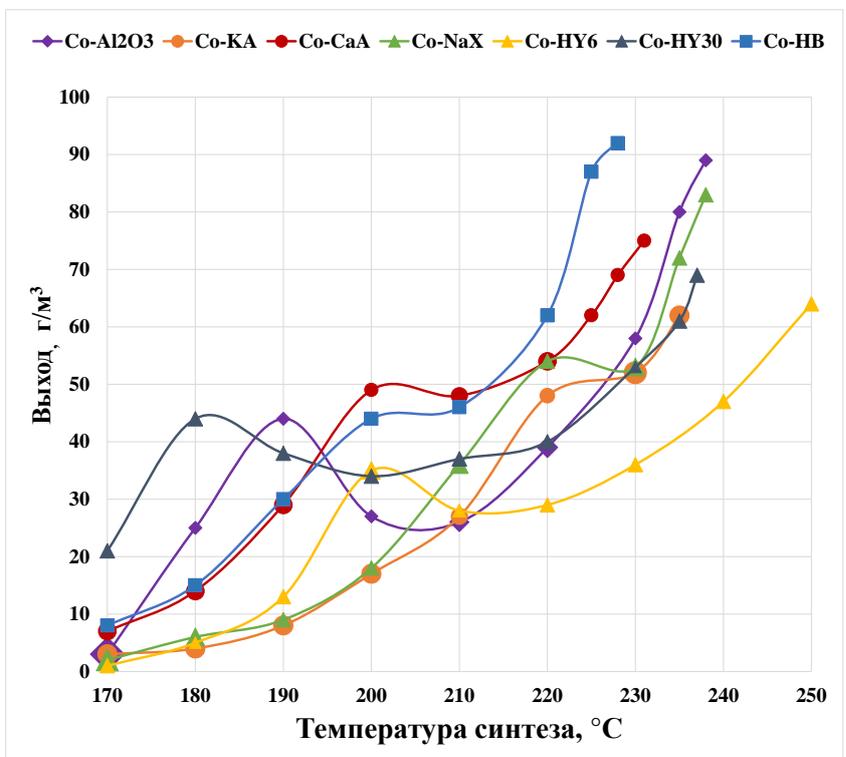


Рисунок 39. Зависимость выхода углеводородов C₅₊ от температуры СФТ

Селективность образования метана увеличивалась при повышении температуры синтеза в присутствии всех исследованных катализаторов (рис. 40). Характер этой зависимости, полученной в присутствии большинства катализаторов, был близок. Однако максимум на зависимостях, полученных в присутствии Co-NaX, Co-HY6 и Co-Al₂O₃, наблюдался при 230 °С, катализатора на основе цеолита в Са-форме — при 220 °С, в присутствии Co-HB — при 210 °С и в присутствии Co-HY30 — в интервале 210–230 °С. Исключение составил катализатор Co-КА, в присутствии которого селективность образования метана мало зависела от температуры в диапазоне 170–220°С, резко увеличиваясь до 29–32% при 230–235°С. Таким образом, несмотря на литературные данные о резком увеличении образования метана при использовании цеолитов в качестве носителей по сравнению с традиционным катализатором синтеза Фишера–Тропша [316, 339], хорошо видно, что селективность в отношении образования метана катализаторов, содержащих цеолиты, и бещеолитного катализатора мало отличаются. Более того, при температуре выше 220 °С селективность образования метана в присутствии бещеолитного катализатора выше, чем в присутствии катализаторов, содержащих цеолит HB и NaX.

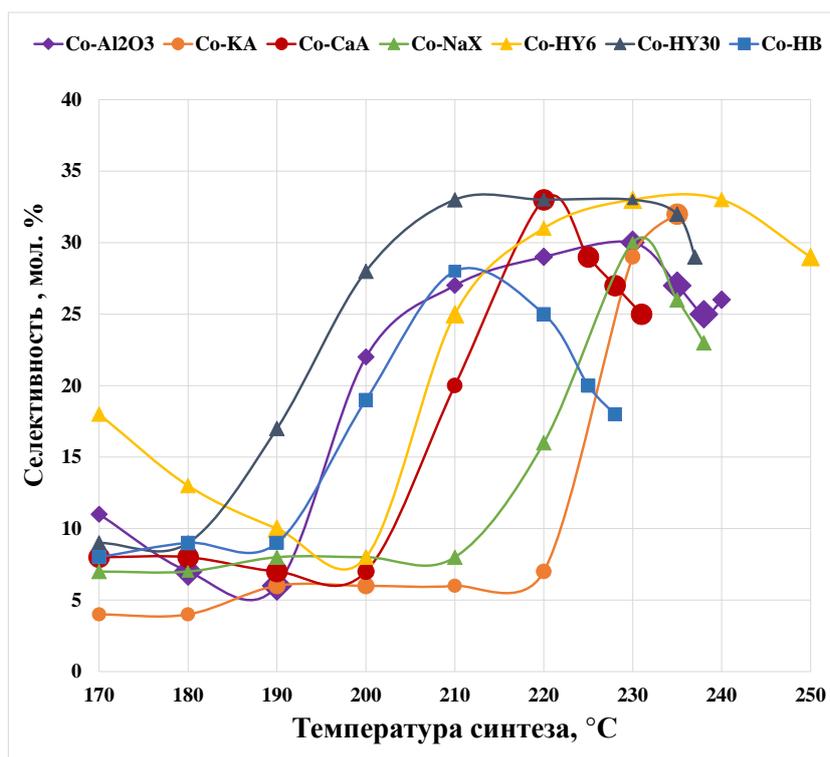


Рисунок 40. Зависимость селективности образования CH₄ от температуры СФТ

Селективность образования насыщенных углеводородов C₂–C₄ увеличивалась при повышении температуры синтеза (рис. 41), а ненасыщенных — снижалась (рис. 42) в присутствии всех испытанных катализаторов.

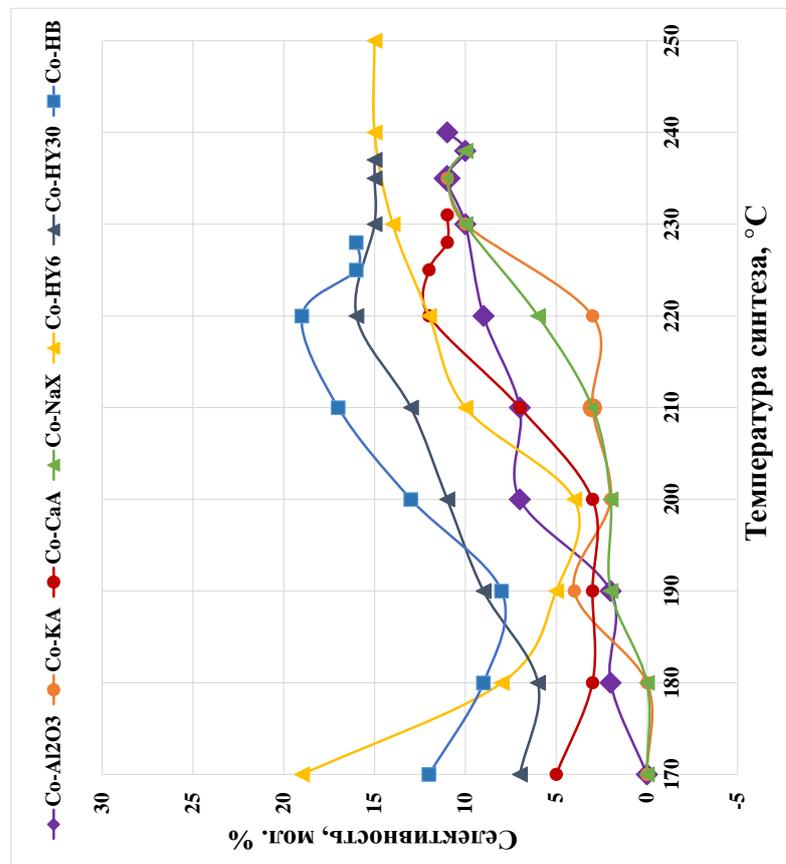


Рисунок 41. Зависимость селективности образования насыщенных углеводородов C₂-C₄ от температуры СФТ

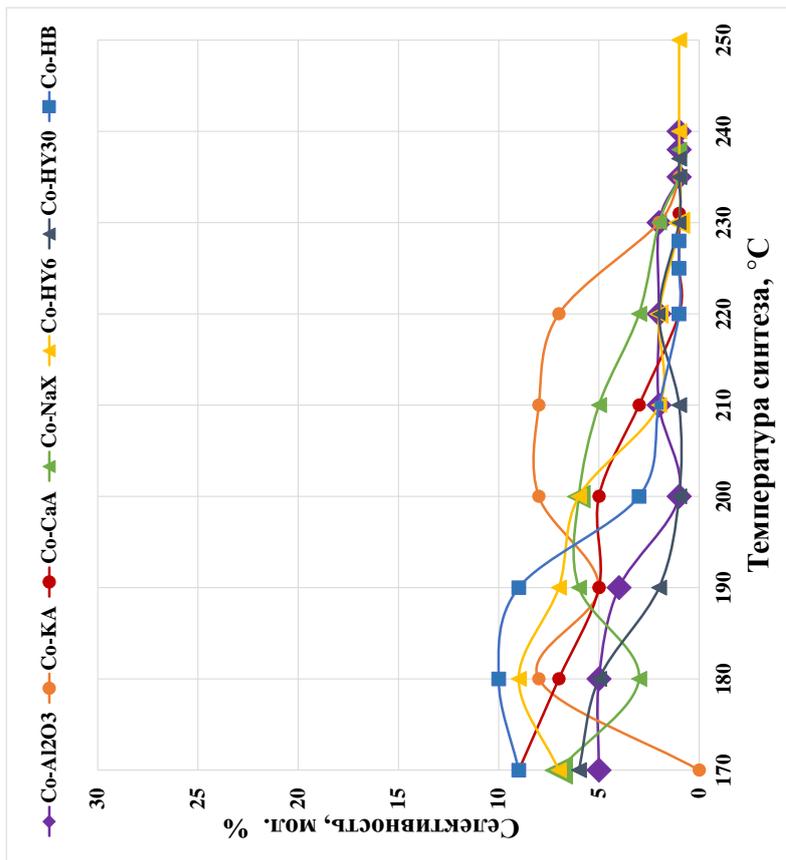


Рисунок 42. Зависимость селективности образования ненасыщенных углеводородов C₂-C₄ от температуры СФТ

В присутствии катализаторов на основе цеолитов в H-форме насыщенные углеводороды C₂–C₄ образовывались с большей селективностью во всем интервале температур, достигая 19% (рис. 41). В присутствии остальных катализаторов этот показатель не превышал 12%. В то же время селективность образования ненасыщенных газообразных углеводородов практически не зависела от наличия, типа и формы цеолита в катализаторе и снижалась с 5–10 до 1–2 % при повышении температуры синтеза со 170 до 230 °С (рис. 42). Исключение составил катализатор на основе КА, в присутствии которого селективность этих продуктов мало зависела от температуры и составляла 5–8 %.

На рисунке 43 представлена зависимость от температуры синтеза селективности образования еще одного побочного продукта — CO₂. В присутствии всех катализаторов, кроме Co-HY6 и Co-КА, селективность образования CO₂ заметно увеличивалась при температурах синтеза выше 210 °С и достигала максимума, который составлял 6,5–9 %, при наибольшей температуре. Селективность образования CO₂ в присутствии Co-HY6 и Co-КА была наименьшей при 200–210 °С, увеличиваясь до 7 и 10 % соответственно при наибольшей температуре.

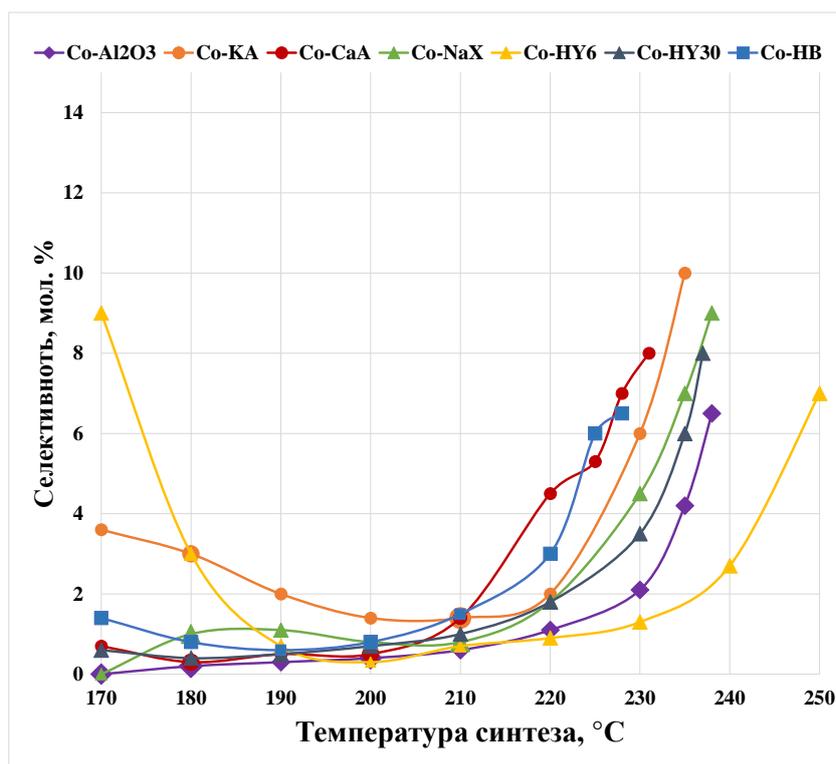


Рисунок 43. Зависимость селективности образования CO₂ от температуры СФТ

В результате анализа данных, полученных во время разработки катализаторов, для каждого были выбраны оптимальные температурные условия при 1000 ч⁻¹, соответствующие наибольшему выходу углеводородов C₅₊ (табл. 15). Из данных этой таблицы видно, что

введение в катализатор цеолитов КА, СаА и НВ привело к снижению оптимальной температуры синтеза, при которой конверсия СО составляла 67–80%. Наибольший выход углеводородов C_{5+} (92 г/м^3) был получен в присутствии Со-НВ, наименьший (62 г/м^3) — в присутствии Со-КА. В присутствии катализатора сравнения, Со-НВ, Со-СаА и Со-НаХ селективность образования жидких углеводородов была несколько выше, составляя 54–58%.

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

Катализатор	Температура, °С	Конверсия СО, %	Выход углеводородов C_{5+} , г/м^3	Селективность образования C_{5+} , %	Селективность образования CH_4 , %
Со- Al_2O_3	238	78	89	57	25
Со-КА	235	67	62	46	32
Со-СаА	231	71	75	54	25
Со-НаХ	238	76	83	56	23
Со-НУ6	250	68	64	48	29
Со-НУ30	237	74	69	47	29
Со-НВ	228	80	92	58	18

Влияние объемной скорости синтез-газа

После окончания процесса разработки катализатора объемную скорость синтез-газа увеличивали до 6000 ч^{-1} с шагом 1000 ч^{-1} . При необходимости при переходе поднимали и температуру синтеза на 3–5 °С. Таким образом, для каждого катализатора были получены зависимости основных показателей процесса Фишера–Тропша от объемной скорости синтез-газа. Так как производительность катализаторов Со-НУ6 и Со-КА снижалась при повышении скорости синтез-газа до 4000 ч^{-1} и 5000 ч^{-1} соответственно, их тестирование при более высоких скоростях не проводили.

На рисунке 44 представлена зависимость конверсии СО от объемной скорости синтез-газа. В присутствии цеолитсодержащих катализаторов конверсия СО была наибольшей при 2000 ч^{-1} , достигая 93 % в присутствии Со-СаА, 86 % — Со-НаХ, 85 % — Со-НВ, 80 % — Со-НУ30, снижаясь при дальнейшем повышении скорости синтез-газа. Исключение составили: катализатор Со-КА, в присутствии которого конверсия СО составляла 59–67 % при $1000\text{--}3000 \text{ ч}^{-1}$, снижаясь до 47 % при 5000 ч^{-1} , и Со-НУ6 — в его присутствии конверсия СО составляла 65–68 % при $1000\text{--}3000 \text{ ч}^{-1}$, снижаясь до 44 % при 4000 ч^{-1} . Характер зависимости, полученной в присутствии бесцеолитного катализатора, также отличался: конверсия СО равномерно снижалась с 78 до 53 % при увеличении скорости синтез-газа с 1000 до 6000 ч^{-1} .

В присутствии бесцеолитного катализатора селективность образования углеводородов C_{5+} равномерно снижалась с 57 до 45 % при повышении объемной скорости синтез-газа с 1000

до 6000 ч^{-1} , а в присутствии катализатора Co-НУ6 — с 48 % при 1000 ч^{-1} до 41 % при 4000 ч^{-1} (рис. 45). Характер этой зависимости, полученной в присутствии катализаторов на основе цеолита НВ и катионированных NaX и CaA, был близок. Однако, если в присутствии Co-НВ селективность образования углеводородов C_{5+} была наибольшей (62 %) при 2000 ч^{-1} , снижаясь до 37 % при 6000 ч^{-1} , то в присутствии Na- и Ca-форм наибольший показатель (63 и 60 % соответственно) был получен при $3000\text{--}4000 \text{ ч}^{-1}$ и снижался соответственно до 49 и 55 % при 6000 ч^{-1} . В присутствии катализатора Co-НУ30 селективность образования C_{5+} не зависела от скорости газа в интервале $1000\text{--}5000 \text{ ч}^{-1}$, составляя 47–49 %, и снижалась до 44 % при увеличении объемной скорости синтез-газа до 6000 ч^{-1} . В присутствии Co-КА этот показатель увеличивался с 46% при 1000 ч^{-1} до 52–54% при $4000\text{--}5000 \text{ ч}^{-1}$.

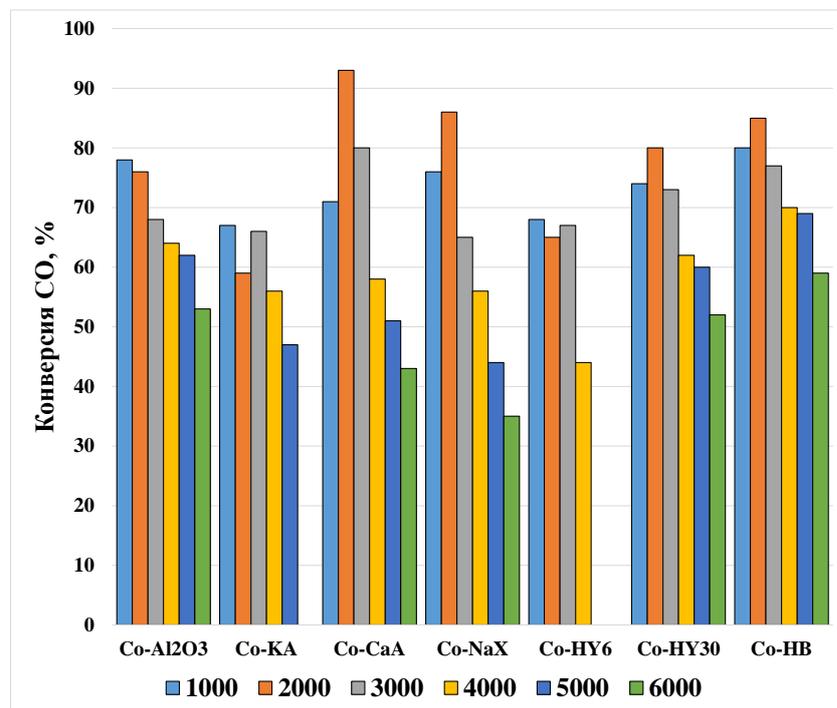


Рисунок 44. Зависимость конверсии СО от объемной скорости синтез-газа

Селективность образования метана увеличивалась с ростом объемной скорости синтез-газа в присутствии бесцеолитного катализатора, составляя 25% при 1000 ч^{-1} и 30–31% при $4000\text{--}6000 \text{ ч}^{-1}$ (рис. 46). В присутствии катализаторов, содержащих катионированные цеолиты, зависимость селективности образования метана от скорости синтез-газа характеризовалась наименьшим значением при $3000\text{--}4000 \text{ ч}^{-1}$: 18 % (Co-NaX), 20 % (Co-CaA) и 24 % (Co-КА). Наиболее селективным в образовании одного из основных побочных продуктов синтеза во всем интервале объемных скоростей был катализатор на основе цеолита НУ6: в его присутствии этот показатель увеличивался с 29% при 1000 ч^{-1} до 32–33% при $2000\text{--}4000 \text{ ч}^{-1}$. Несколько ниже селективность образования метана была получена в присутствии Co-НУ30 — 27–30%, которая мало зависела от скорости синтез-газа. Наименее селективным в образовании метана был

катализатор Co-HB: в его присутствии этот показатель увеличивался с 17–18% при 1000–4000 ч⁻¹ до 27% при 6000 ч⁻¹.

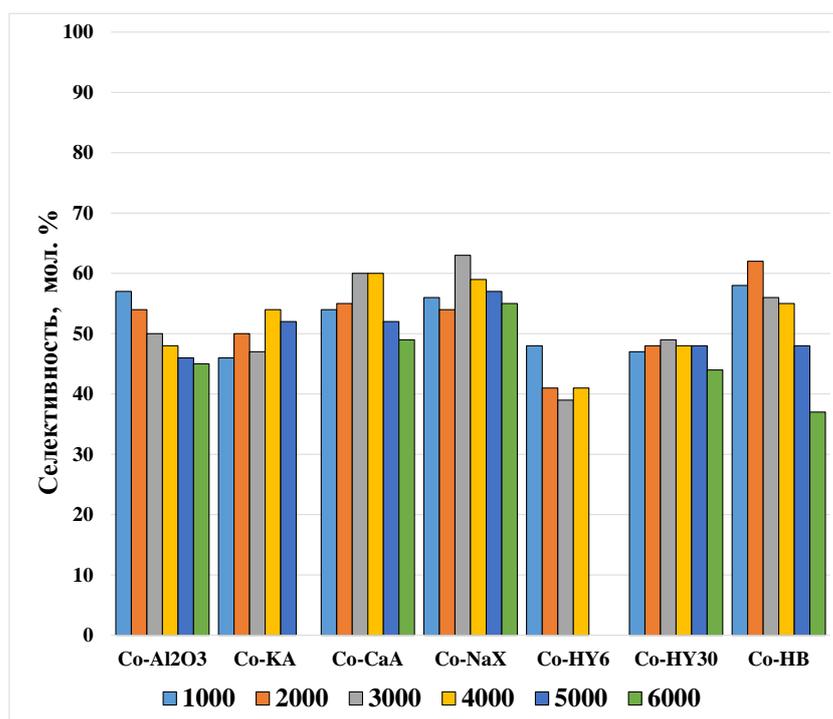


Рисунок 45. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ от объемной скорости синтез-газа

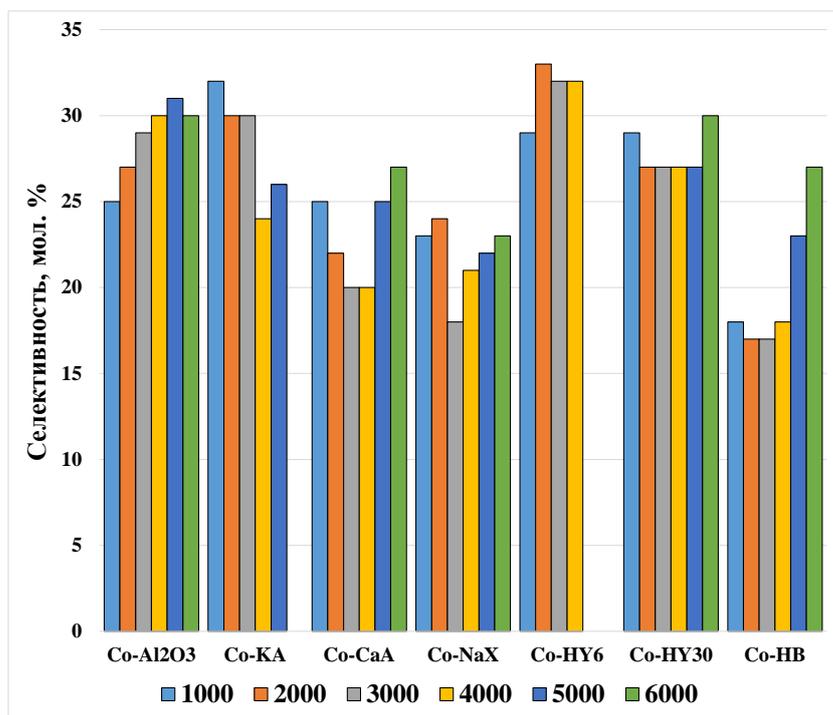


Рисунок 46. Зависимость селективности образования CH₄ от объемной скорости синтез-газа

Зависимость селективности образования насыщенных и ненасыщенных углеводородов C₂–C₄ от объемной скорости синтез-газа представлена на рисунках 47 и 48 соответственно.

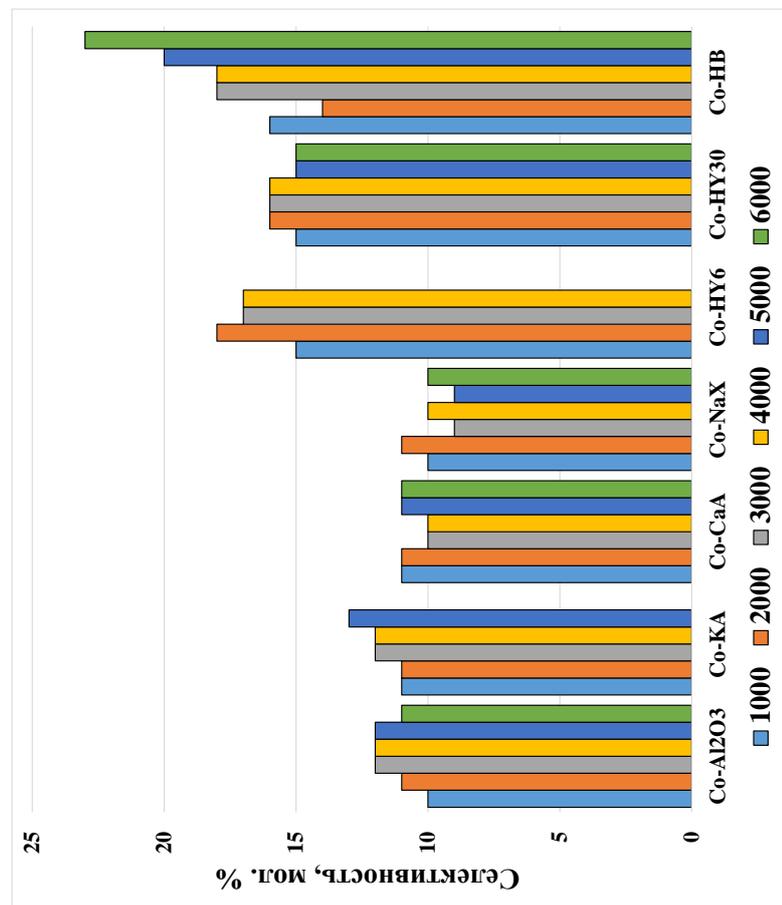


Рисунок 47. Зависимость селективности образования насыщенных углеводородов C₂-C₄ от объемной скорости синтеза газа

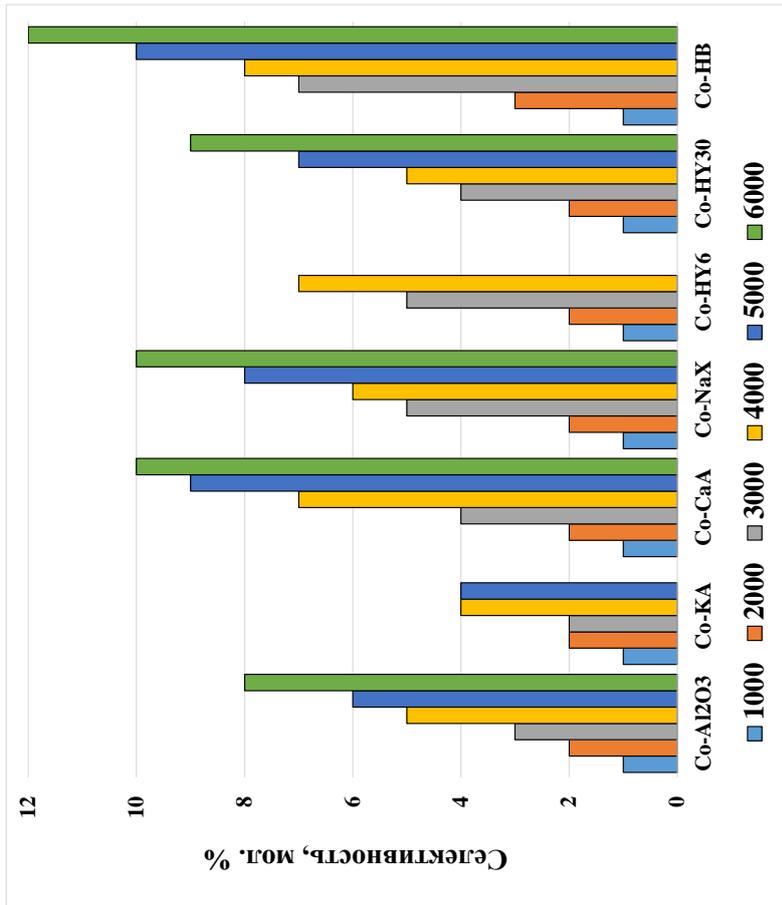


Рисунок 48. Зависимость селективности образования ненасыщенных углеводородов C₂-C₄ от объемной скорости синтеза газа

В присутствии катализаторов на основе катионных форм цеолитов и бесцеолитного катализатора селективность образования насыщенных углеводородов C_2-C_4 незначительно зависела от скорости синтез-газа и составляла 10–13 % во всем интервале скоростей (рис. 47). В присутствии катализаторов Co-НУ6 и Co-НУ30 этот показатель также мало зависел от объемной скорости газа, однако был заметно выше и составлял 15–18 %. В то время как в присутствии катализатора, содержащего цеолит НВ, селективность образования насыщенных углеводородов C_2-C_4 увеличивалась при повышении объемной скорости синтез-газа с 14 до 23 %. Таким образом, в присутствии катализаторов на основе катионных форм цеолитов селективность образования насыщенных углеводородов C_2-C_4 была ниже, чем в присутствии катализаторов на основе H-форм цеолитов (рис. 47).

Селективность образования ненасыщенных углеводородов C_2-C_4 увеличивалась с 1 до 10 % в присутствии катализаторов на основе цеолитов в Ca- и Na-формах при повышении скорости синтез-газа с 1000 до 6000 $ч^{-1}$ (рис. 48). В присутствии Co-КА селективность углеводородов C_2-C_4 увеличивалась с 1 до 4 % при 1000–5000 $ч^{-1}$. В присутствии бесцеолитного катализатора, Co-НУ30 и Co-НВ этот показатель возрастал с 1 до 7–12 % при увеличении объемной скорости газа с 1000 до 6000 $ч^{-1}$, а Co-НУ6 — с 1 до 7 % при увеличении скорости газа с 1000 до 4000 $ч^{-1}$. По-видимому, увеличение селективности образования газообразных олефинов связано с уменьшением времени контакта и в меньшей степени зависит от типа и формы цеолита в составе катализатора, чем селективность образования насыщенных углеводородов C_{5+} . Однако можно отметить, что катализаторы на основе низкомодульных цеолитов несколько менее активны в образовании олефинов C_2-C_4 .

Селективность образования CO_2 снижалась с увеличением объемной скорости синтез-газа в присутствии всех цеолитных катализаторов (рис. 49). В присутствии бесцеолитного катализатора и катализатора на основе цеолита КА этот показатель мало зависел от скорости газа, составляя 5–6%. Наибольшая селективность образования CO_2 (до 10 %) была получена в присутствии катализаторов, содержащих катионные формы цеолита, при 1000–3000 $ч^{-1}$. При более высоких скоростях (5000–6000 $ч^{-1}$) селективность образования CO_2 в присутствии большинства катализаторов составляла 2–3 %.

Производительность катализаторов увеличивалась в присутствии всех испытанных катализаторов при повышении объемной скорости синтез-газа до 3000–5000 $ч^{-1}$ (рис. 50), тогда как дальнейшее повышение нагрузки по синтез-газу не всегда приводило к повышению этого показателя. Наибольшей производительностью отличался катализатор Co-НВ (290 $кгC_{5+}/(м^3 \cdot ч)$). Несколько ниже (246–264 $кгC_{5+}/(м^3 \cdot ч)$) была производительность катализатора сравнения и

композиатов на основе CaA и HY30. Наименее производительным был катализатор на основе цеолита HY6 — 144 кгC₅₊/(м³·ч).

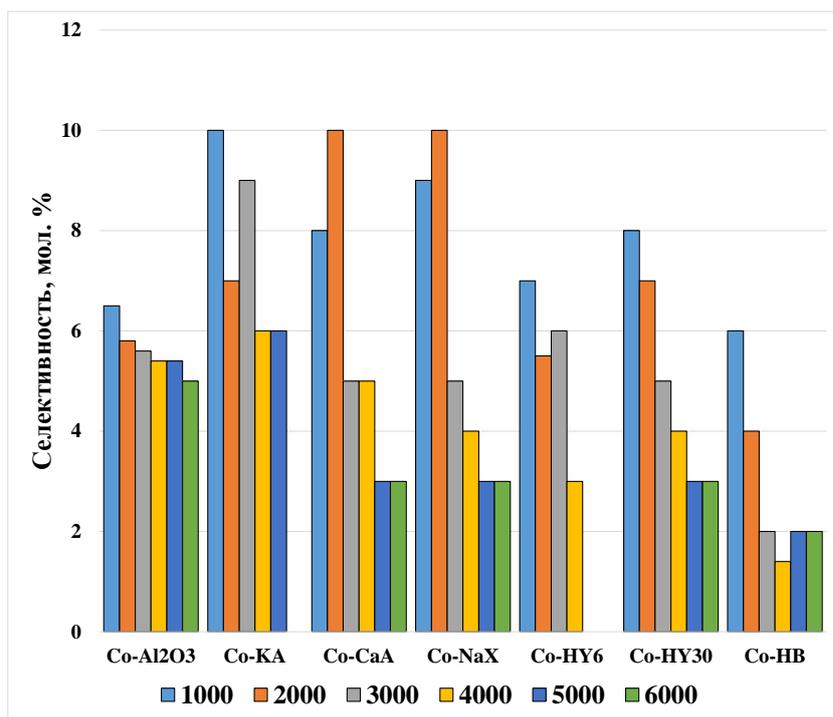


Рисунок 49. Зависимость селективности образования CO₂ от объемной скорости синтез-газа

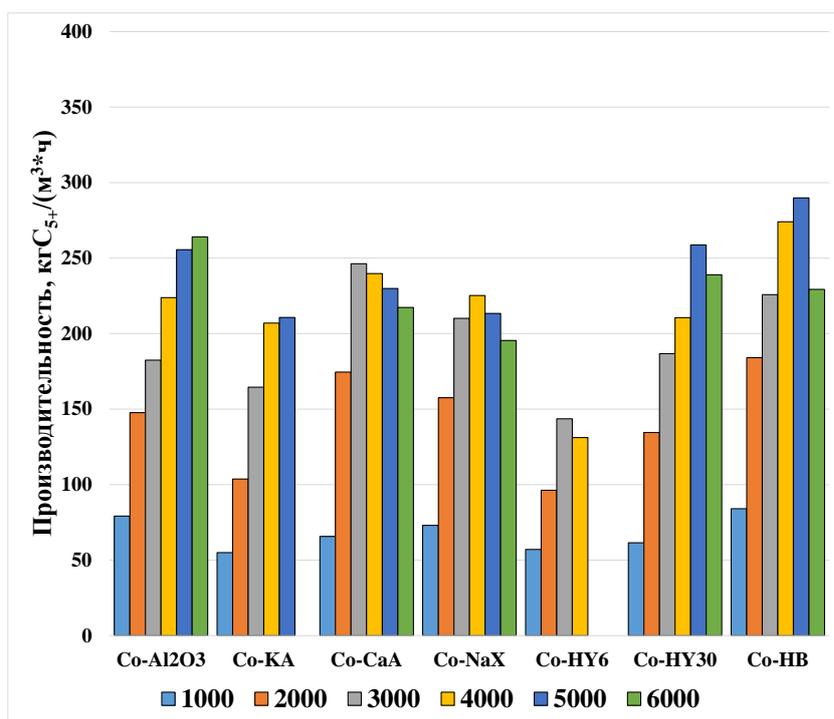


Рисунок 50. Зависимость производительности углеводородов C₅₊ от объемной скорости синтез-газа

Удельная активность всех катализаторов увеличивалась при повышении объемной скорости синтез-газа (рис. 51). Интересно отметить, что, если при 1000 ч⁻¹ этот показатель мало

зависел от состава катализатора, составляя 22–31 мкмольСО/(гСо·с), то при 6000 ч⁻¹ он изменялся в широком диапазоне (58–105 мкмольСО/(гСо·с)). Так, удельная активность катализатора сравнения увеличивалась до 97 мкмольСО/(гСо·с), катализатора на основе цеолита НВ — 105 мкмольСО/(гСо·с), а СаА — 102 мкмольСО/(гСо·с). Несколько менее активными были катализаторы на основе NaX и НУ30 — 87–94 мкмольСО/(гСо·с). Наименьшей удельной активностью характеризовался катализатор Со-НУ6 — 67 мкмольСО/(гСо·с) при 3000 ч⁻¹.

Таким образом, все приготовленных методом влажного смешения катализаторы, независимо от свойств цеолита, были активны в синтезе Фишера–Тропша. Введение в состав катализатора цеолитов НУ30 и НВ привело к повышению производительности, хотя и не столь заметному, как при приготовлении катализаторов пропиткой. Наиболее селективными в образовании синтетической нефти были катализаторы на основе НВ, СаА и NaX, а активными — на основе НВ и СаА.

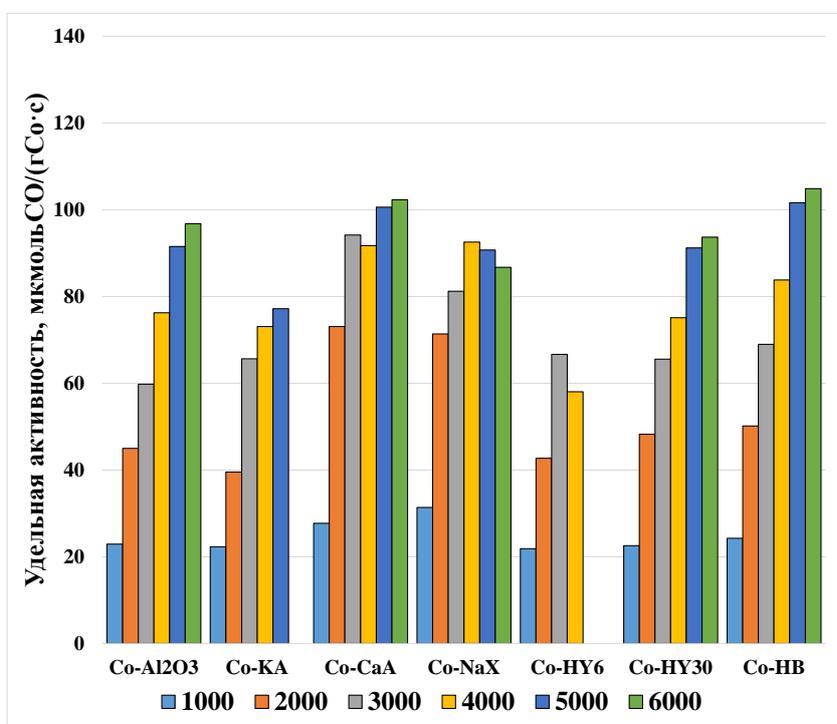


Рисунок 51. Зависимость удельной активности катализатора от объемной скорости синтез-газа

Состав углеводородов C₅₊

Состав углеводородов C₅₊ также зависел от свойств цеолита в составе катализатора и объемной скорости синтез-газа (рис. 52–57). Так, содержание фракции C₅–C₁₀ в этих продуктах увеличивалось при повышении объемной скорости в присутствии всех катализаторов (рис. 52). Наибольшее количество этой фракции было получено в присутствии Со-НВ при 6000 ч⁻¹— 86 %. В присутствии катализаторов на основе катионных форм цеолитов углеводороды C₅–C₁₀

образовывались не столь активно: наибольшее их содержание в синтетической нефти составляло 71 % и было получено в присутствии Co-CaA при 3000 ч⁻¹, наименьшее 40% — в присутствии Co-КА при 2000 ч⁻¹.

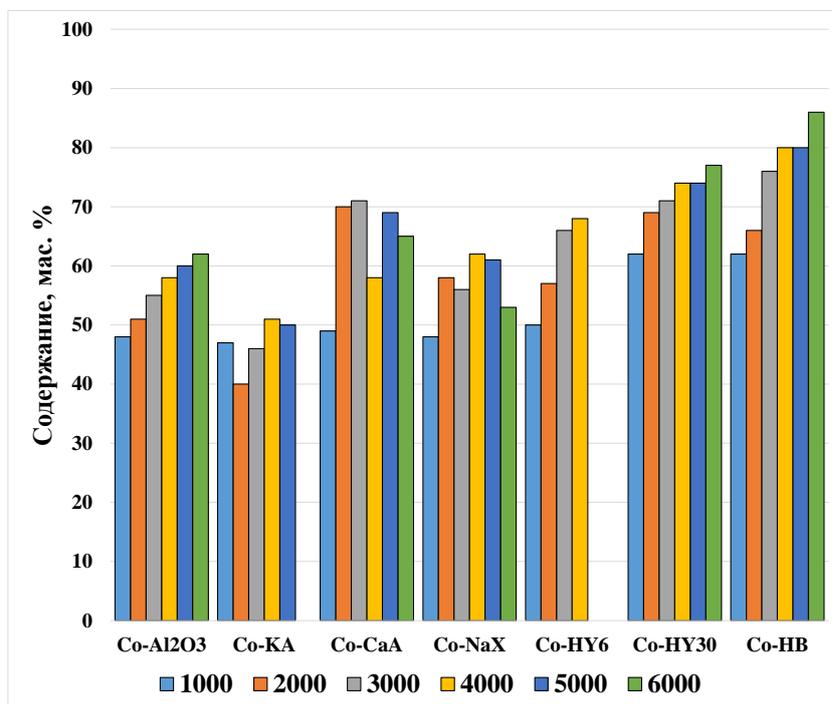


Рисунок 52. Зависимость содержания фракции C₅-C₁₀ от объемной скорости синтез-газа

Содержание фракции C₁₁-C₁₈ в жидких углеводородах наиболее заметно снижалось при повышении объемной скорости синтез-газа в присутствии бесцеолитного катализатора и катализаторов, содержащих цеолиты в H-форме (рис. 53). Наибольшее количество этой фракции было получено в присутствии катализатора Co-КА (46 %) при 2000 ч⁻¹, а наименьшее — в присутствии Co-НВ (14 %) при 6000 ч⁻¹. Интересно отметить, что при повышении модуля цеолита FAU доля этих продуктов в синтетической нефти снижалась, как и при увеличении заряда катиона в цеолите А.

Содержание углеводородов C₁₉₊ в синтетической нефти снижалось при увеличении скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов, кроме Co-КА и Co-NaX (рис. 54). Наименьшее количество этих углеводородов содержалось в жидких углеводородах, полученных в присутствии Co-НВ — 1–3 %. Наибольшее — в присутствии катализатора на основе цеолита в катионной форме Co-КА (10–14 мас. %).

Таким образом, введение высокомодульных цеолитов в H-форме в состав композитного катализатора, приготовленного смешением, привело к увеличению содержания в синтетической нефти фракции C₅-C₁₀ не менее чем в 1,2 раза (НУ30 и НВ) по сравнению с бесцеолитным катализатором. Использование катализатора на основе цеолита КА,

приготовленного методом смешения, позволило снизить содержание в синтетической нефти фракции C_5-C_{10} в 1,3 раза по сравнению с бесцеолитным катализатором и увеличить содержание фракции $C_{11}-C_{18}$ в получаемом продукте — до 1,5 раз. А замена катиона К на Са в цеолите А способствовала некоторому снижению выхода высокомолекулярных продуктов.

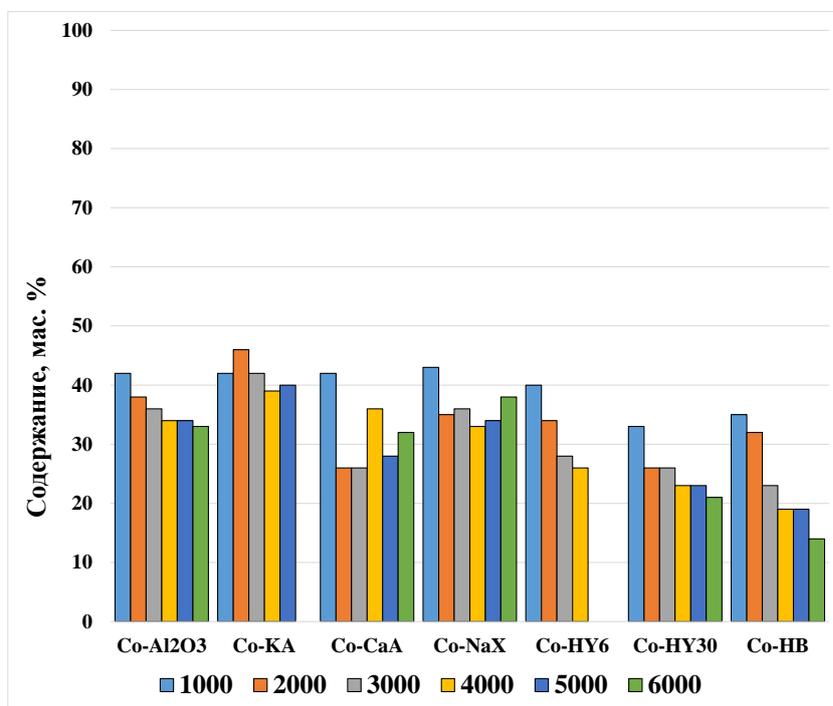


Рисунок 53. Зависимость содержания фракции $C_{11}-C_{18}$ от объемной скорости синтез-газа

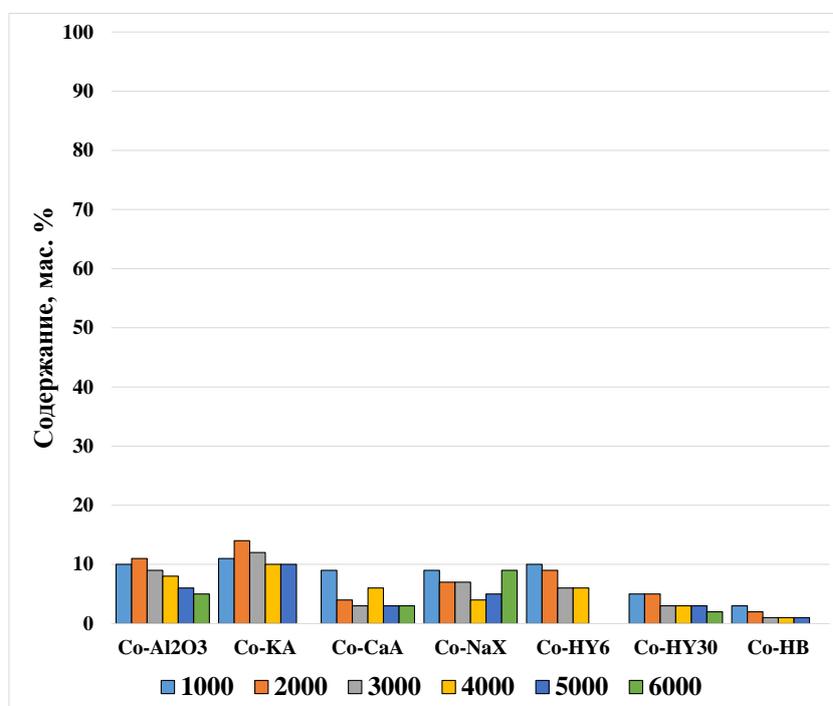


Рисунок 54. Зависимость содержания фракции C_{19+} от объемной скорости синтез-газа

Групповой состав углеводородов, который отвечает за качество получаемой синтетической нефти, также зависел от свойств цеолита в составе кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша (рис. 55–57). Так, содержание олефинов в углеводородах C_{5+} увеличивалось с повышением объемной скорости синтеза-газа в присутствии всех катализаторов (рис. 55). Возможно, это связано со снижением вероятности реадсорбции продуктов синтеза для дальнейших превращений. Наибольшее содержание олефинов в синтетической нефти было получено в присутствии катализаторов на основе высокомодульных цеолитов в H-форме — Co-HV и Co-HY30, которое достигало 40 %. В присутствии Co-CaA образовывались жидкие углеводороды, содержащие 26 мас. % олефинов — это количество было наибольшим по сравнению с полученным в присутствии других катионированных цеолитов. Наименьшее содержание олефинов в синтетической нефти было получено в присутствии Co-KA — 12 %.

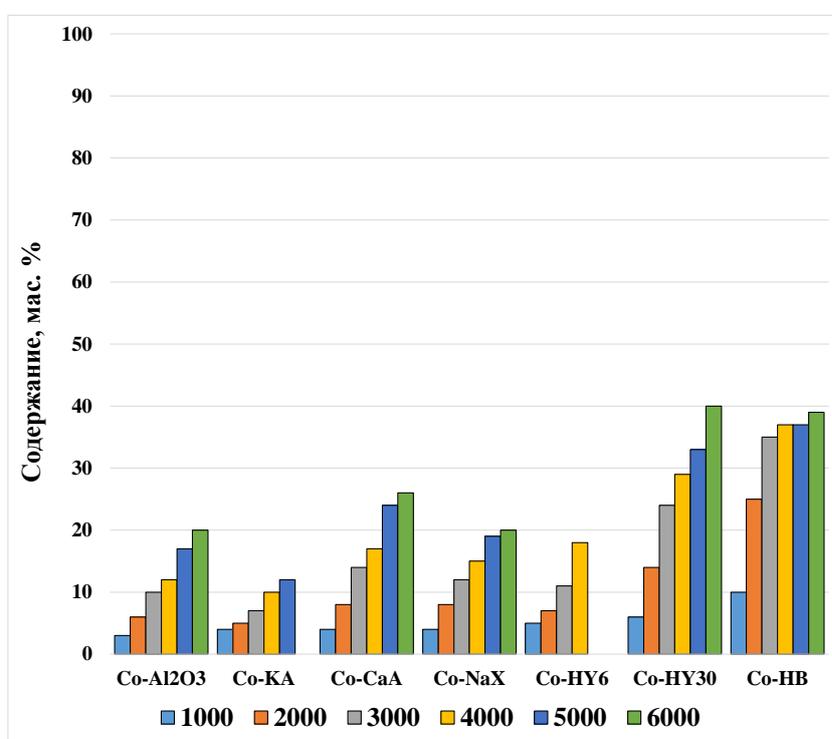


Рисунок 55. Зависимость содержания олефинов от объемной скорости синтез-газа

Содержание нормальных парафинов в синтетической нефти, напротив, снижалось при увеличении объемной скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов (рис. 56). Причем введение CaA и NaX в катализатор мало влияло на количество н-парафинов C_{5+} , а введение KA — приводило к увеличению их содержания. В присутствии катализаторов, содержащих катионные формы цеолита, доля н-парафинов в углеводородах C_{5+} снижалась с 87–91 до 65–79 % при повышении объемной скорости синтез-газа с 1000 до 5000–6000 $ч^{-1}$. В присутствии

катализаторов на основе H-форм цеолитов образовывалось до 2 раз меньше n-парафинов C₅₊ по сравнению с бесцеолитным катализатором. Наименьшее их количество было получено в присутствии Co-HV и составило 42–58 %. Можно отметить, что повышение модуля цеолита HY способствовало снижению доли n-парафинов в синтетической нефти.

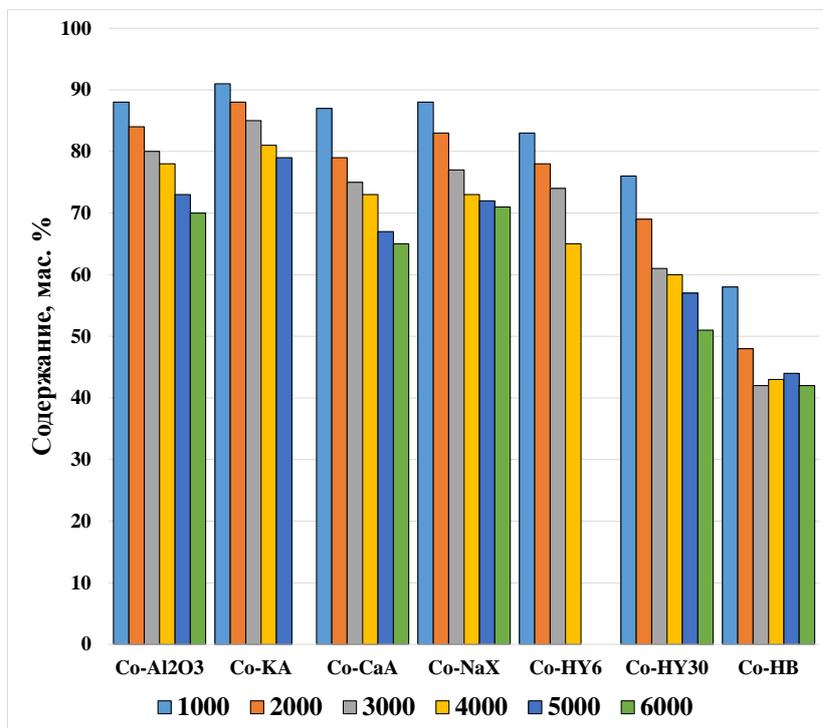


Рисунок 56. Зависимость содержания n-парафинов от объемной скорости синтез-газа

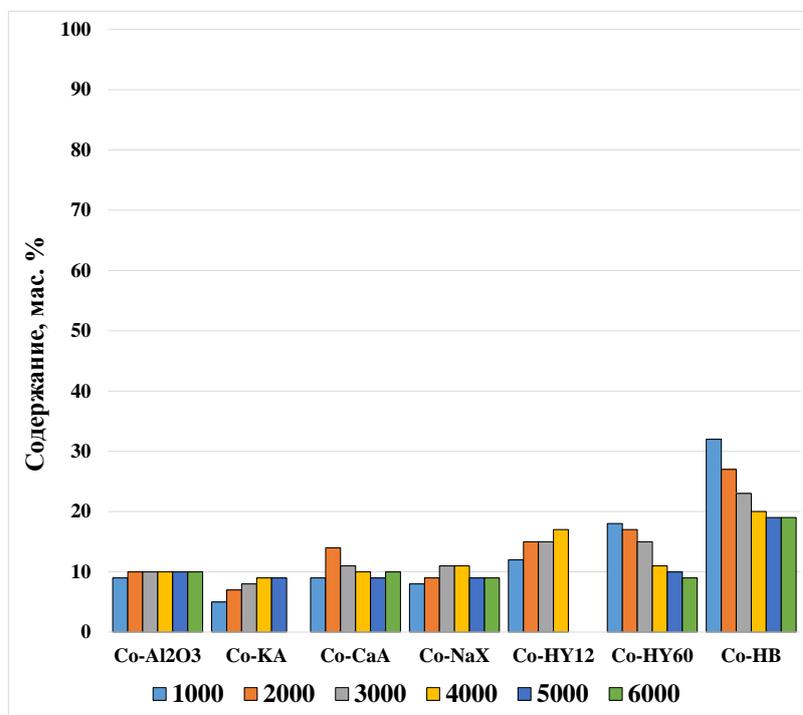


Рисунок 57. Зависимость содержания изопарафинов от объемной скорости синтез-газа

Содержание изопарафинов в углеводородах C_{5+} также зависело от формы и типа цеолита, входящего в состав катализатора (рис. 57). Доля этих продуктов в синтетической нефти, полученной в присутствии бесцеолитного катализатора, не зависела от объемной скорости синтез-газа и составляла ~10 %. В присутствии катализаторов на основе катионных форм цеолитов были получены жидкие углеводороды, содержание изопарафинов в которых мало зависело от объемной скорости синтез-газа и составляло 7–9 % для Co-КА, 9–14 % для Co-СаА и 9–11 % для Co-НаХ. В присутствии катализатора на основе низкомодульной H-формы цеолита Y содержание изопарафинов в синтетической нефти увеличивалось с 12 до 17 % при повышении скорости газа с 1000 до 4000 ч⁻¹, а в присутствии Co-НУ30 и Co-НВ — снижалось с 18 до 9 % и с 32 до 19 % при увеличении объемной скорости синтез-газа с 1000 до 6000 ч⁻¹.

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

3.1.4 Содержание металлического алюминия в катализаторах

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

В катализаторах на основе цеолитов в H-форме вне зависимости от метода введения кобальта содержание металлического алюминия за время проведения синтеза снижалось

значительно меньше: на основе HУ6 — на 11–24 %, на основе HУ30 — на 5–23 % и на основе HВ — на 5–12 %,

Как видно из данных таблицы 16, цеолиты в H-форме препятствуют окислению входящего в состав композита металлического алюминия, что может быть связано с конкурентной адсорбцией углеводородов и воды на цеолите. В разделе 1.4.3 настоящей работы подробно обсуждены вопросы конкурентной сорбции цеолитами воды и углеводородов из водно-углеводородных смесей. В частности, показано, что по классификации [224–226] высокомолекулярные цеолиты в H-форме принято относить к гидрофобным (олеофильным), а цеолиты типа FAU и LTA в катионированных щелочными и щелочноземельными металлами формами — к гидрофильным (олеофобным). Можно предположить, что в присутствии олеофильных цеолитов в H-форме пленка образовавшихся углеводородов закрывает поверхность катализатора от проникновения паров воды и окисления металлического алюминия.

Таблица 16. Содержание металлического алюминия в катализаторах

Название	Содержание Al _{мет} , мас. %		%
	До синтеза	После синтеза	
Пропиточные катализаторы			
Co/Al ₂ O ₃	27	11	59
Co/CaA	33	18	45
Co/NaX	29	10	66
Co/HУ6	27	24	11
Co/HУ30	26	20	23
Co/HВ	25	22	12
Катализаторы смешения			
Co-Al ₂ O ₃	38	14	63
Co-КА	39	11	72
Co-CaA	40	19	52
Co-NaX	38	21	45
Co-HУ6	37	28	24
Co-HУ30	38	36	5
Co-HВ	37	35	5

На рисунке 58 приведены микрофотографии поверхности пропиточных катализаторов Co/HВ и Co/CaA после синтеза Фишера–Тропша, полученные методом растровой электронной микроскопии. На поверхности катализатора, содержащего цеолит CaA, хорошо видны скопления высокомолекулярных углеводородов (восков) сферической формы диаметром не менее 20 мкм (Рис. 58 а). Тогда как на поверхности катализатора Co/HВ воски образуют небольшие плоские кластеры неправильной формы, равномерно распределенные по поверхности катализатора (Рис. 58 б). При температурах синтеза Фишера–Тропша эти кластеры плавятся и растекаются по поверхности катализатора, сливаясь друг с другом и образуя пленку. Такая гидрофобная пленка из углеводородов покрывает поверхность как олеофильного

цеолита, так и металлического алюминия и, по-видимому, способствует защите последнего от окисления водой синтеза. Тогда как на поверхности катализатора на основе олеофобного цеолита CaA образующиеся высокомолекулярные продукты принимают сферическую форму, минимизируя контакт с поверхностью катализатора.

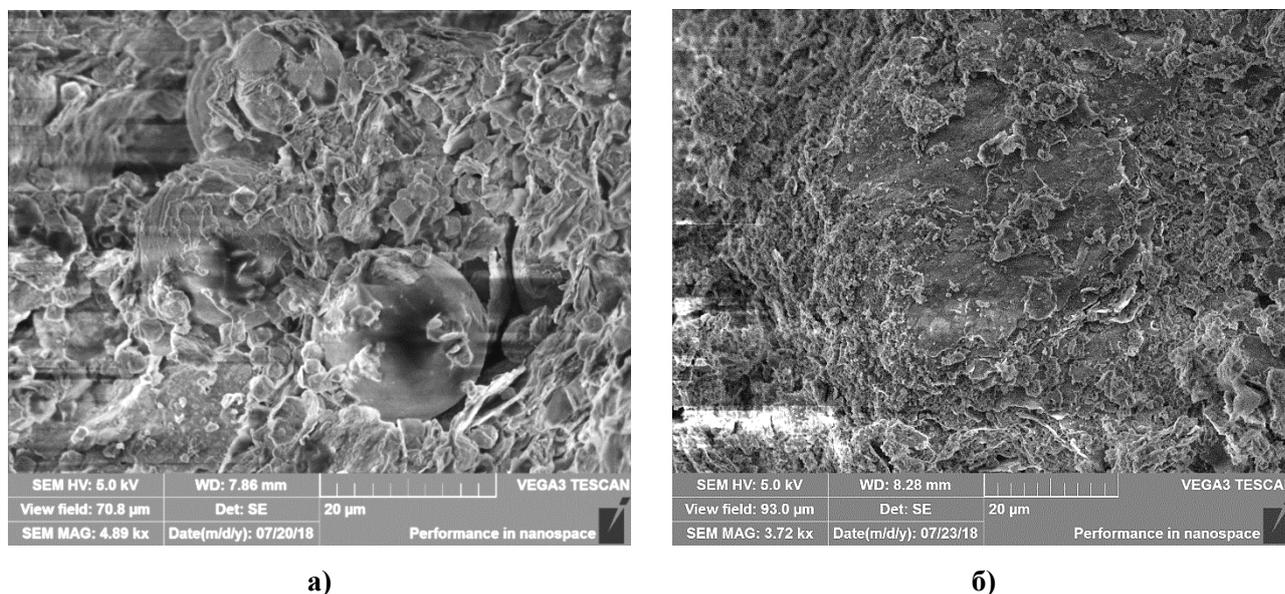


Рисунок 58. Электронные микрофотографии поверхности катализаторов Co/CaA (а) и Co/HV (б) после испытаний в синтезе Фишера–Тропша.

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

Кроме того, в работах [287–289] показано, что высококремнеземные цеолиты в H-форме способны образовывать дополнительные кислотные центры Бренстеда в присутствии молекул воды. Этим можно объяснить отличие в составе продуктов, образующихся в присутствии катализатора на основе цеолита HV и HY30, поскольку превращения углеводородов в СФТ протекают именно на Бренстедовских центрах цеолитов [183, 266, 309, 316, 343, 347–350].

Таким образом, использование цеолитов в составе композитного кобальтового катализатора позволяет контролировать олеофильность/олеофобность (гидрофобность/гидрофильность) межфазной поверхности катализатор–продукты и влиять на состав синтетической нефти.

3.1.5 Сравнительный анализ показателей синтеза и состава углеводородов C_{5+} в зависимости от способа приготовления катализатора и свойств цеолита

Большинство катализаторов, независимо от способа приготовления, наличия цеолита, его типа и формы, были активны в синтезе Фишера–Тропша. Исключение составил пропиточный катализатор на основе цеолита КА, конверсия СО в присутствии которого не превышала 19 % даже при 230°C.

Наиболее производительным и селективным был пропиточный катализатор на основе цеолита НВ. Среди катализаторов на основе цеолитов в катионной форме — пропиточный Со/СаА был более производительным при высоких нагрузках по синтез-газу. Независимо от способа приготовления наиболее селективными в образовании углеводородов C_{5+} были катализаторы на основе NaX.

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

На рисунке 59 приведены микрофотографии поверхности катализаторов Со/НВ и Со–НВ, полученные растровой электронной микроскопией. Химический состав областей, отраженных на электронных микрофотографиях, определен при помощи энергорассеивающей

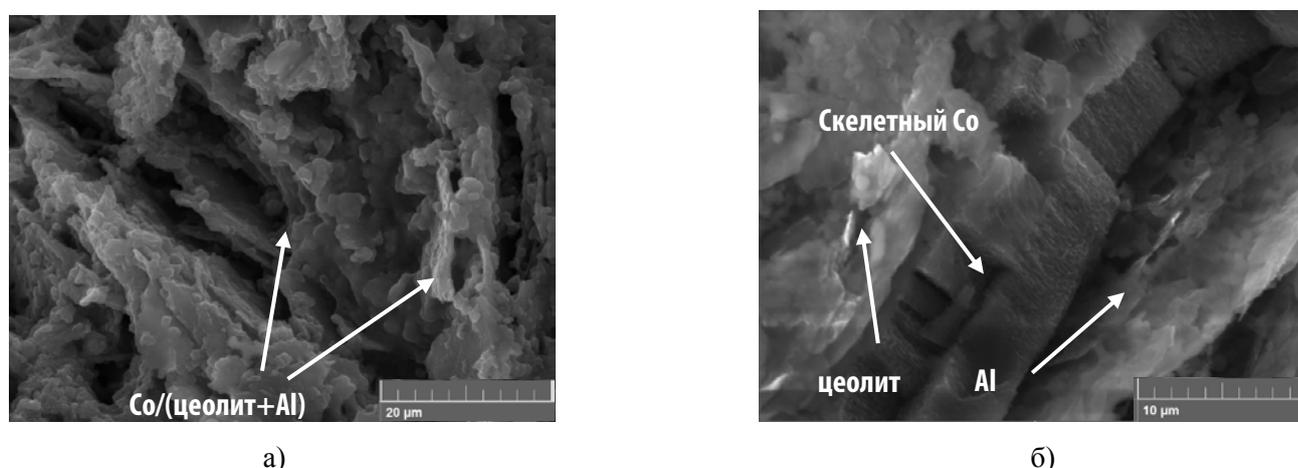


Рисунок 59. Электронные микрофотографии поверхности катализаторов Со/НВ (а) и Со-НВ (б)

рентгеновской спектроскопии (EDS). На поверхности катализаторов хорошо видны чешуйки металлического алюминия. Из фотографии, представленной на рисунке 59а хорошо видно, что и чешуйки, и остальная поверхность гранул пропиточного катализатора покрыта частицами оксида Со, придающими поверхности чешуек матовый оттенок. На поверхности композита Со-НВ между чешуйками алюминия можно видеть светлые и темные частицы соответственно цеолита и скелетного кобальта (рис. 59б). Таким образом, в цеолитсодержащих катализаторах, приготовленных методом пропитки, образуется более развитая система контактов между активным и теплопроводящим компонентами.

Цеолит влияет не только на селективность и производительность катализатора, в состав которого он входит, но и на состав продуктов, образующихся в синтезе Фишера–Тропша. При этом это влияние зависит от типа и формы входящего в состав катализатора цеолита.

В таблицах 17 и 18 приведены групповой состав фракций C₅–C₁₀, C₁₁–C₁₈, C₉–C₁₄ и высокомолекулярных углеводородов C₁₉₊, полученных в присутствии цеолитсодержащих катализаторов.

Таблица 17. Состав жидких продуктов СФТ, полученных в присутствии пропиточных катализаторов (мас.%)

		Со/СаА	Со/NaX	Со/НУ6	Со/НУ30	Со/НВ
C ₅ –C ₁₀	олефины	17,4	12,8	21,6	27,7	34,6
	н-парафины	39,8	39,2	43,1	36,8	26,1
	изопарафины	4,7	3	9	9	16,7
	Σ	61,9	55	73,7	73,5	77,4
C ₉ –C ₁₄	олефины	6,4	4,8	6,0	8,1	9,8
	н-парафины	31,0	36,5	23,0	21,9	14,0
	изопарафины	5,3	3,9	6,5	8,2	17,8
	Σ	42,7	45,2	35,5	38,2	41,6
C ₁₁ –C ₁₈	олефины	2,2	1,7	1,9	1,9	1,8
	н-парафины	25,3	32,4	16,3	16,4	9,4
	изопарафины	5,3	3,5	4,4	5,8	11
	Σ	32,8	37,6	22,6	24,1	22,2
C ₁₉₊	олефины	0	0	0	0	0
	н-парафины	4,9	7,4	3,1	2,4	0,4
	изопарафины	0,4	0	0,6	0	0
	Σ	5,3	7,4	3,7	2,4	0,4

Из данных, приведенных в таблице 17, видно, что пропиточные катализаторы на основе цеолитов в Н-форме можно использовать для получения компонентов моторных топлив, содержащих 74–77 % фракции C₅–C₁₀ (близкой по температурам кипения к прямогонной бензиновой). В присутствии Со/НВ образуется фракция C₅–C₁₀, содержащая 26 % н-парафинов, 17 % изопарафинов и 35 % олефинов. Олефины C₅–C₁₀ являются ценным химическим сырьем, в частности, могут быть использованы в процессе изомеризации для увеличения октанового

числа бензина. Количество высокомолекулярных углеводородов в синтетической нефти, полученной в присутствии пропиточных катализаторов на основе цеолитов в H-форме, не превышало 4 %. По активности в образовании углеводородов C₁₉₊ в жидких углеводородах эти катализаторы можно расположить в следующем ряду: Co/HB < Co/HY30 ≤ Co/HY6. Высокомолекулярные продукты были представлены насыщенными парафинами нормального строения.

В присутствии пропиточных катализаторов на основе катионных форм цеолитов образовывалась синтетическая нефть, содержащая 43–45% фракции C₉–C₁₄ и 33–38 % фракции C₁₁–C₁₈ (близких по температурам кипения к прямогонной керосиновой и дизельной фракциям, соответственно) с низким содержанием олефинов — 2–6 % и изопарафинов — ~5 %. Высокое содержание n-парафинов способствует получению дизельной фракции с высоким цетановым числом. Высокомолекулярные продукты представлены насыщенными парафинами нормального строения.

В присутствии катализаторов смешения на основе высокомолекулярных цеолитов в H-форме — HY30 и HB — образовывалась синтетическая нефть, содержащая 75–80 % фракции C₅–C₁₀ (табл. 18). Групповой состав этой фракции был схож с тем, который был получен в присутствии соответствующих пропиточных катализаторов: 30–36 % олефинов, 32–38% n-парафинов и 6–12 % изопарафинов. Следует отметить, что изомеризация в присутствии пропиточных катализаторов протекала более активно.

Таблица 18. Состав жидких продуктов СФТ, полученных в присутствии катализаторов смешения (мас. %)

		Co-KA	Co-CaA	Co-NaX	Co-HY6	Co-HY30	Co-HB
C ₅ –C ₁₀	олефины	10,7	21,5	16,5	16,8	30,4	35,7
	n-парафины	35,2	43,0	40,1	40,7	38,2	32,4
	изопарафины	3,5	4,7	4	9,9	6,3	12,3
	∑	49,4	69,2	60,6	67,4	74,9	80,4
C ₉ –C ₁₄	олефины	4,2	7,0	6,2	4,5	9,6	8,6
	n-парафины	35,6	30,0	33,5	25,8	21,6	15,9
	изопарафины	5,0	5,0	4,8	9,5	5,1	11,8
	∑	44,8	42,0	44,5	39,8	36,3	36,3
C ₁₁ –C ₁₈	олефины	1,4	2,2	2,1	1	2,9	1,2
	n-парафины	33,8	21,2	27,3	18,7	16,1	10,8
	изопарафины	5,2	4,8	5	6,5	3,5	6,9
	∑	40,4	28,2	34,4	26,2	22,5	18,9
C ₁₉₊	олефины	0	0	0	0	0	0
	n-парафины	10,2	2,6	4,8	5,7	2,6	0,7
	изопарафины	0	0	0,2	0,7	0	0
	∑	10,2	2,6	5	6,4	2,6	0,7

Содержание фракции C_5-C_{10} в жидких углеводородах, полученных в присутствии катализатора на основе низкомодульного цеолита НУ6 и цеолита А в Са форме, составляло 67–69 %. Содержание н-парафинов во фракции C_5-C_{10} при этом было 41–43 %. Однако по сравнению с Со-НУ6 в присутствии Со-СаА образовывалось в 1,3 раза больше олефинов C_5-C_{10} и в 2 раза меньше изопарафинов C_5-C_{10} . В присутствии Со-НВ не образовывалось высокомолекулярных углеводородов. Содержание углеводородов C_{19+} в синтетической нефти, полученной в присутствии Со-НУ30 и Со-СаА составляло ~3 %, а Со-НУ6 — в 2 раза больше.

В присутствии катализаторов смешения, содержащих цеолиты в катионной форме, образовывалось до 45 % фракции C_9-C_{14} , содержащей 30–36 % нормальных парафинов и до 5 % изопарафинов. Содержание олефинов составило 4–7 %.

В присутствии катализаторов смешения Со-КА и Со-НаХ образовывалось до 40 % фракции $C_{11}-C_{18}$, содержащей ~2 % олефинов и ~5 % изопарафинов. Содержание углеводородов C_{19+} в синтетической нефти, полученной в присутствии Со-КА, было выше в 2 раза, чем полученной в присутствии Со-НаХ. Высокомолекулярные продукты были представлены насыщенными парафинами нормального строения.

Таким образом, можно заключить, что групповой состав синтетической нефти зависел в основном от типа цеолита, но также, хотя и в меньшей степени, от способа введения кобальта в состав катализатора. Так, введение активного металла влажным смешением в состав катализатора на основе катионных форм цеолитов приводит к получению синтетической нефти, содержащей больше олефинов, чем в присутствии соответствующих пропиточных катализаторов (табл. 17 и 18).

При изменении способа введения кобальта в катализатор на основе высокомодульных цеолитов НВ и НУ30 с пропитки на смешение содержание олефинов в составе синтетической нефти изменялось мало, нормальных парафинов — увеличивалось, а изопарафинов — уменьшалось. Можно допустить, что в случае пропиточного катализатора более активно протекает вторичная реакция изомеризации углеводородов на близкорасположенных центрах цеолита в Н-форме [347, 350]. В присутствии катализатора на основе низкомодульного цеолита НУ6 количество изопарафинов не зависело от метода приготовления катализатора, а олефинов — было выше в 1,3 раза в присутствии пропиточного. Таким образом, групповой состав углеводородов C_{5+} зависит, в частности, и от количества доступных металлических и цеолитных центров и их взаимного расположения.

Низкое содержание олефинов и изопарафинов в синтетической нефти, полученной в присутствии катализаторов, содержащих цеолиты в катионированной щелочными металлами форме, позволяет предположить, что вторичные превращения углеводородов на этих цеолитах

протекают преимущественно по мономолекулярному механизму [351–352]. В случае такого механизма инициирование цепи происходит при атаке протона активного центра цеолита на связь углерод–углерод парафина с образованием поверхностного активного комплекса. Считается, что основными продуктами, образующимися по мономолекулярному механизму, являются насыщенные углеводороды, что хорошо объясняет данные таблиц 17 и 18.

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

На основании данных растровой электронной микроскопии (Глава 3.1.4.) можно предположить, что площадь контакта между образовавшимися на Со/СаА углеводородами и поверхностью катализатора меньше, чем в случае высокомодульного НВ, в результате чего глубина протекания вторичных превращений в присутствии образца на основе СаА ниже (рис. 58).

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

Стоит отметить, что в присутствии катализаторов на основе цеолита СаА (вне зависимости от метода приготовления) образовывалось большее количество фракции C_5 – C_{10} и олефинов в этой фракции, и наименьшее — высокомолекулярных углеводородов по сравнению с другими катализаторами, содержащими катионные формы цеолитов. Такое отличие в групповом и фракционном составе продуктов, полученных в присутствии цеолитов одного

типа — А, но с разными катионами, может быть объяснено на основании литературных данных, из которых следует, что замещение ионов Ca^{2+} в цеолитах типа А или Х более, чем на 40 %, приводит к возникновению напряжения электростатических полей в каркасе цеолита, которого достаточно для генерирования карбокатионов [348]. Таким образом, можно предположить, что замена одновалентного катиона на двухвалентный в цеолитах типа А приводит к увеличению вклада бимолекулярного механизма протекания вторичных превращений в присутствии катализаторов на их основе.

В результате анализа полученных данных была установлена необходимость решения следующих задач:

1. Изучить влияние содержания цеолита на состав образующихся в синтезе Фишера–Тропша углеводородов с целью изучения возможности создания высокопроизводительного катализатора, активного в образовании углеводородов фракции C_9 – C_{14} , необходимой для получения компонентов керосина, устойчивого к окислительному действию воды синтеза. Для решения этой задачи были приготовлены катализаторы, содержащие 5, 10 и 15 % цеолита СаА, а также катализатор, содержащий смесь цеолитов СаА и НВ.

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

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

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

Анализ пористой системы катализаторов

Увеличение содержания СаА в составе катализатора смешения привело к росту объема макропор с 0,681 до 1,176 $\text{см}^3/\text{г}$, также как и введение в состав композита 2 мас.% НВ (табл. 19). Наибольший объем мезопор характеризовал катализатор на основе смеси цеолитов. Диаметр пор, определяющий объем мезопор был близок у катализаторов Со-СаА5 и Со-НВ и у Со-СаА15 и Со-СаАНВ (табл. 19 и рис. 60). Удельная поверхность катализатора снижалась со 103 до 80

м²/г при увеличении содержания СаА с 5–10 до 15 мас.% и увеличивалась — при введении в состав катализатора 2% НВ (табл. 19).

Таблица 19. Сорбционные данные катализаторов с разным содержанием цеолита СаА

Катализатор	Объем макропор, см ³ /г	Объем пор 30–1000Å, см ³ /г	Размер пор, определяющий объем пор 30–1000Å, Å	Удельная поверхность, м ² /г
Co-CaA5	0,681	0,199	67 и 76	103
Co-CaA	0,775	0,277	60 и 121	103
Co-CaA15	1,176	0,225	87 и 102	80
Co-CaАНВ	0,944	0,343	88 и 103	136
Co-НВ	0,616	0,187	75	108

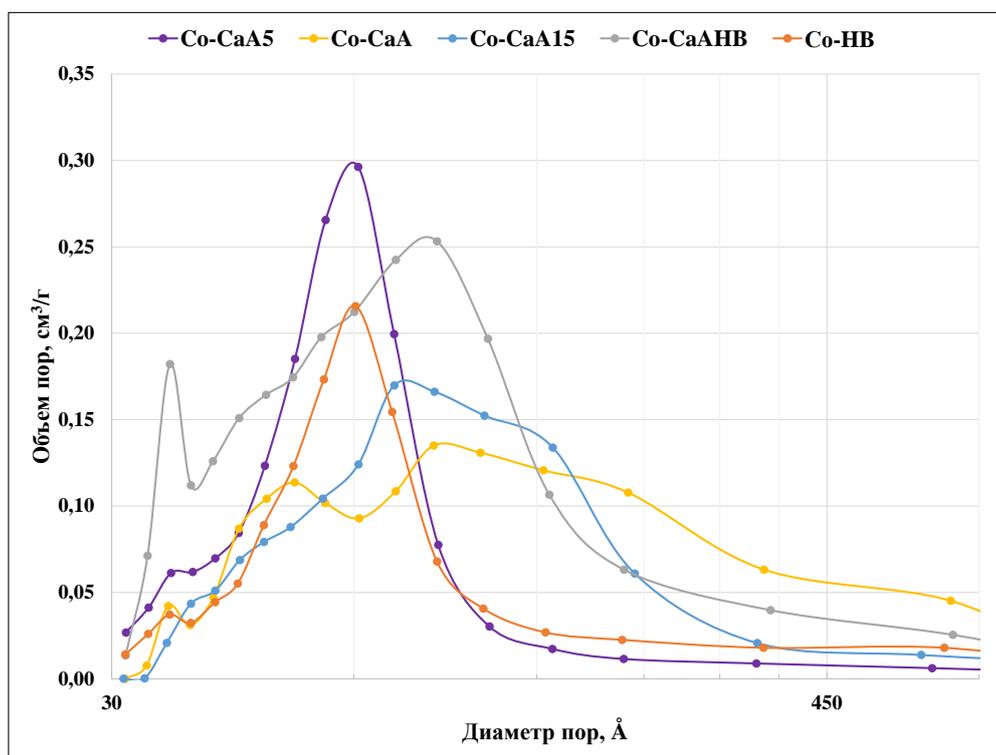


Рисунок 60. Распределение объема пор по размерам

Влияние температуры синтеза

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

Характер зависимости селективности образования углеводородов C₅₊ от температуры синтеза был близок в присутствии всех испытанных катализаторов (рис. 62). Так, этот

показатель снижался с 70–83% до 47–52% при увеличении температуры синтеза со 170 до 220 °С. В диапазоне 220–235°С селективность образования углеводородов C₅₊ мало зависела от температуры в присутствии большинства катализаторов, кроме Co-CaA и Co-HB, в присутствии которых этот показатель несколько повышался. В зависимости от количества и природы цеолитного компонента селективность образования углеводородов C₅₊ в области оптимальных температур снижалась в ряду Co-HB > Co-CaA > Co-CaAHB = CoCaA5 > Co-CaA15.

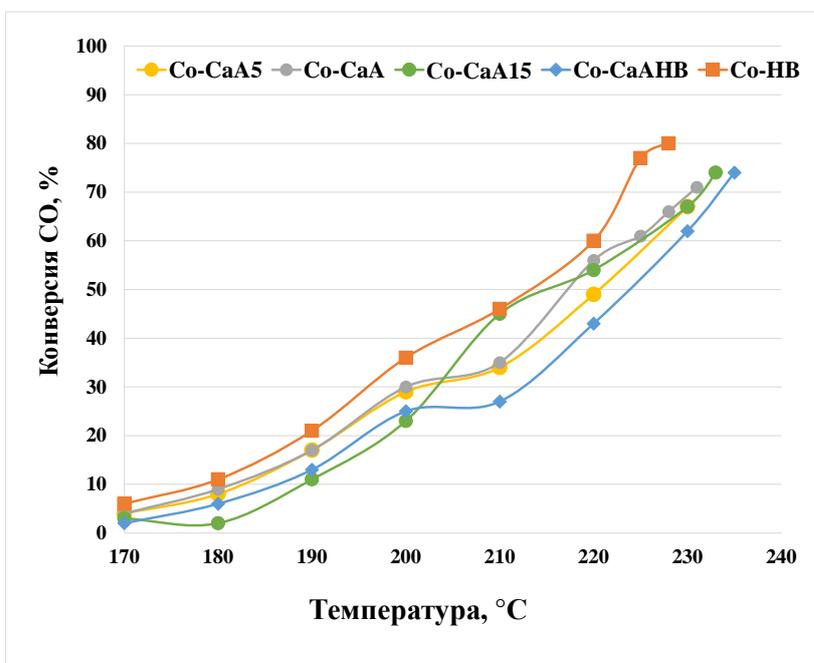


Рисунок 61. Зависимость конверсии СО от температуры СФТ

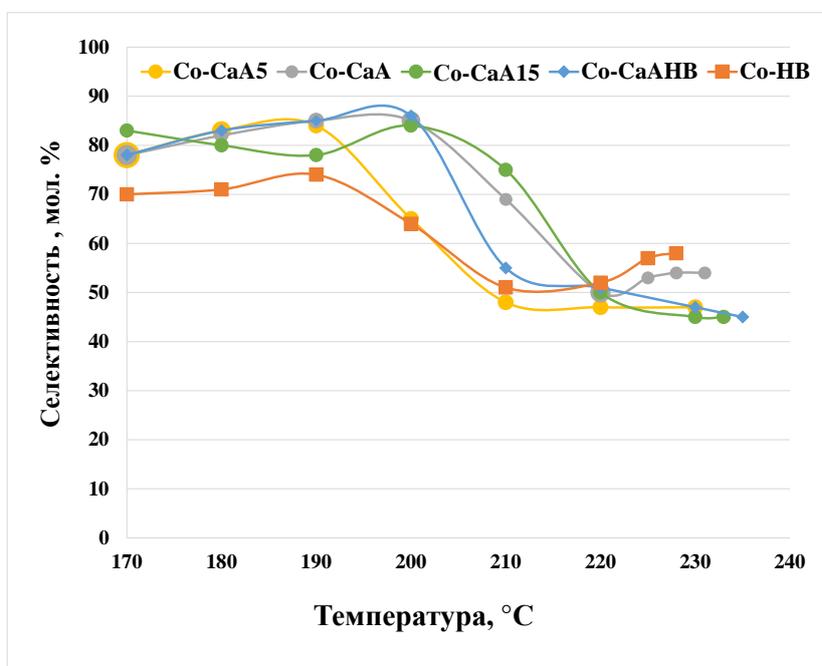


Рисунок 62. Зависимость селективности образования

Выход углеводородов C₅₊ увеличивался при повышении температуры синтеза в присутствии всех катализаторов (рис. 63). В присутствии Co-CaA5, Co-CaA, Co-CaAHB и Co-HB

на зависимости этого показателя от температуры наблюдалась «ступенька» при 200–210 °С, по-видимому, связанная с капиллярной конденсацией продуктов синтеза [338]. Наибольший выход углеводородов C_{5+} (92 г/м³) был получен в присутствии катализатора на основе НВ, который снижался в ряду $Co-NB > Co-CaA > Co-CaAHB = CoCaA15 > CoCaA5$ до наименьших 61 г/м³.

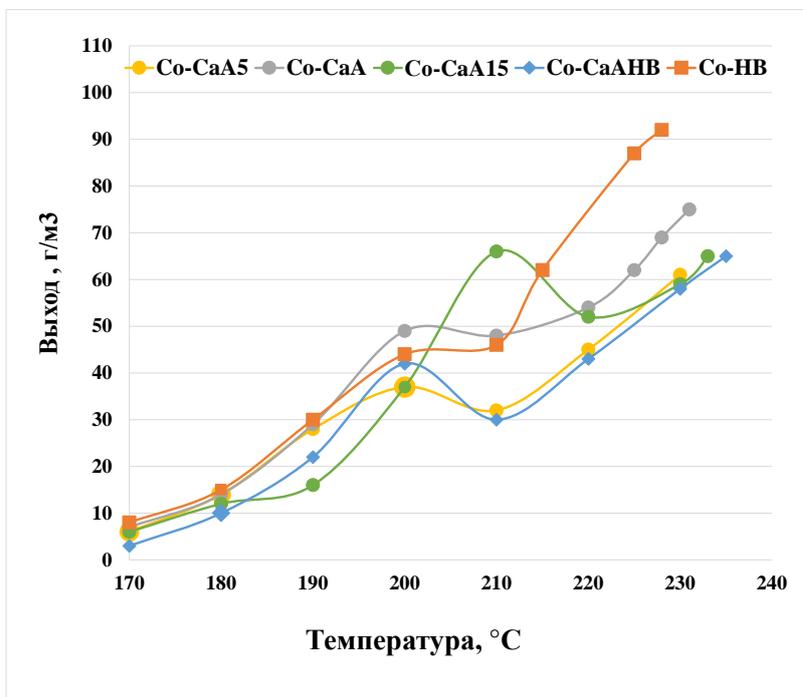


Рисунок 63. Зависимость выхода углеводородов C_{5+} от температуры СФТ

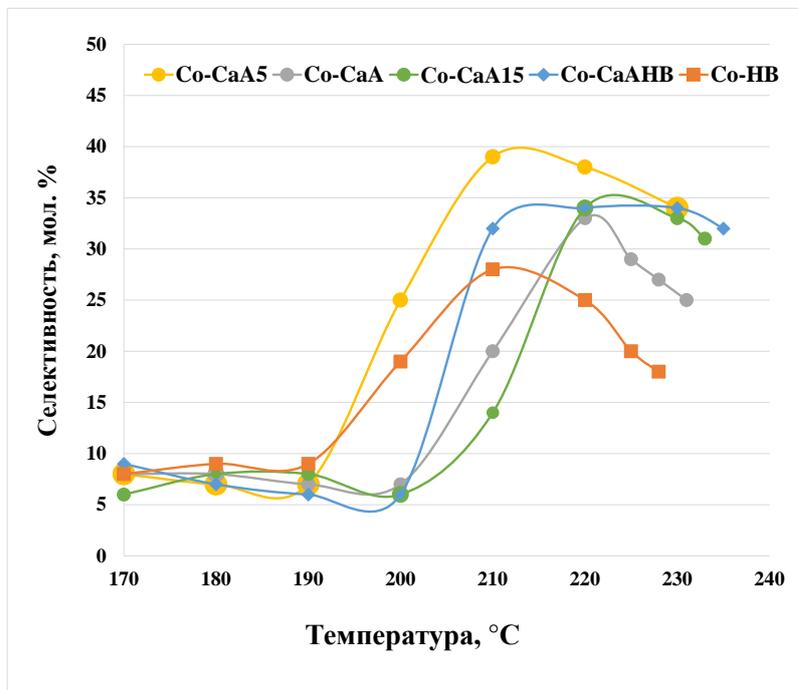


Рисунок 64. Зависимость селективность образования CH_4 от температуры СФТ

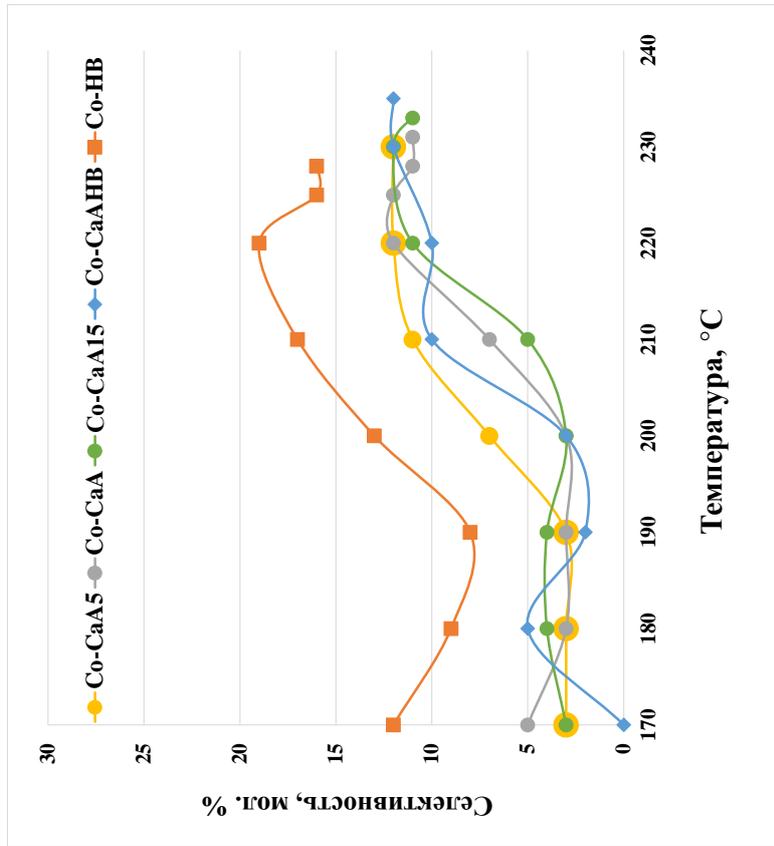


Рисунок 65. Зависимость селективности образования насыщенных углеводородов C₂-C₄ от температуры СФТ

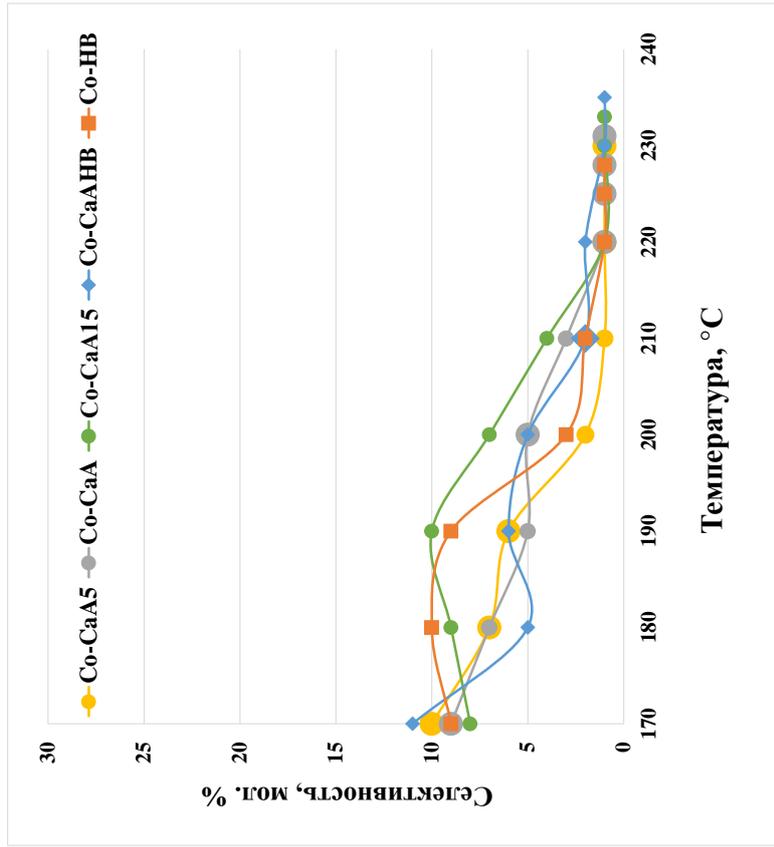


Рисунок 66. Зависимость селективности образования ненасыщенных углеводородов C₂-C₄ от температуры СФТ

Селективность образования метана увеличивалась при повышении температуры синтеза в присутствии всех испытанных катализаторов, причем характер этой зависимости был близок (рис. 64). Селективность образования CH_4 мало зависела от температуры в диапазоне 170–190 (200) °С и увеличивалась до наибольших 28–39% при повышении температуры до 210–220 °С. При дальнейшем повышении температуры этот показатель снижался до 18–34%, причем степень этого снижения зависела от свойств цеолитной добавки. Так, в области оптимальных температур наименьшая селективность метанообразования была получена в присутствии катализатора на основе цеолита НВ (18%), а наибольшая (34%) — 5%СаА. В целом можно отметить, что введение СаА в состав катализатора приводило к увеличению метанообразования.

Селективность образования насыщенных углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$ увеличивалась, а ненасыщенных — снижалась при увеличении температуры синтеза Фишера–Тропша в присутствии всех катализаторов (рис. 65 и 66). Причем селективность образования насыщенных углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$ в присутствии катализатора на основе цеолита только в Н-форме была наибольшей практически во всем интервале температур (рис. 65). Селективность образования ненасыщенных газообразных углеводородов не зависела от типа цеолита и содержания СаА в катализаторе, снижаясь с 8–11 % при 170°С до 1% выше 225°С (рис. 66).

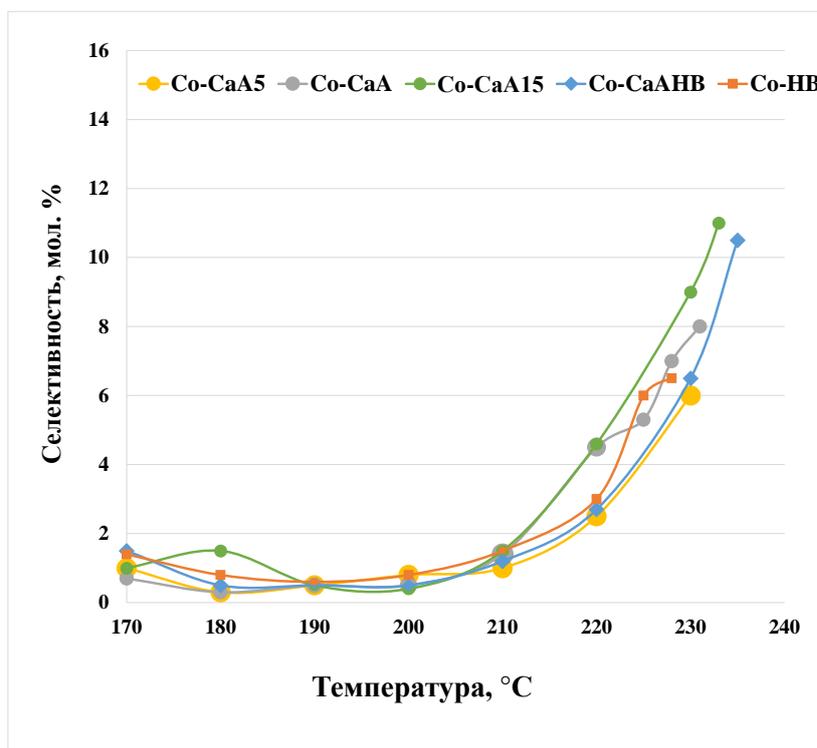


Рисунок 67. Зависимость селективности образования CO_2 от температуры СФТ

При повышении температуры синтеза селективность образования CO_2 также мало зависела от природы и содержания цеолитной добавки увеличиваясь с ~1% при 170°С до 6–11% при 225–235°С (рис. 67).

В результате анализа данных, полученных во время разработки катализаторов, для каждого из них были выбраны оптимальные температурные условия при 1000 ч^{-1} , соответствующие наибольшему выходу углеводородов C_{5+} (табл. 20). Очевидно, что основные показатели синтеза, приведенные в таблице 20, зависели в первую очередь от типа цеолита в составе катализатора, причем свойства катализатора на основе смеси цеолитов определялись тем цеолитом, содержание которого было выше. При этом оптимальное содержание цеолита СаА в катализаторе составляло 10%.

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

	Температура, °С	Конверсия СО, %	Выход углеводородов C_{5+} , г/м ³	Селективность образования C_{5+} , %	Селективность образования CH_4 , %
Со-СаА5	230	67	61	47	34
Со-СаА	231	71	75	54	25
Со-СаА15	233	74	65	45	31
Со-СаАНВ	235	74	65	45	32
Со-НВ	228	80	92	58	18

Влияние объемной скорости синтез-газа

После окончания процесса разработки катализаторов объемную скорость синтез-газа увеличивали до 6000 ч^{-1} с шагом 1000 ч^{-1} . При необходимости при переходе поднимали и температуру синтеза на 3–5 °С. Таким образом, для каждого катализатора были получены зависимости основных показателей процесса Фишера–Тропша от объемной скорости синтез-газа.

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

Зависимость селективности образования углеводородов C_{5+} от температуры проходила через максимум (55–60 %) в присутствии катализаторов на основе цеолита СаА (рис. 69). С увеличением содержания цеолита в катализаторе этот максимум сдвигался в сторону больших объемных скоростей: 2000 – 3000 ч^{-1} для СаА5, 3000 – 4000 ч^{-1} для СаА и СаАНВ и 4000 – 5000 ч^{-1} для СаА15. При этом наибольшим показателем (62%) характеризовался катализатор на основе цеолита НВ при 2000 ч^{-1} , несколько ниже была селективность образования углеводородов C_{5+}

катализатора, содержащего 10% СаА — 60% при 3000–4000 ч⁻¹, а введение цеолита 2% НВ в состав этого композита привело к снижению селективности образования C₅₊ в 1,1 раза при объемных скоростях выше 2000 ч⁻¹. При этом этот катализатор был наименее селективным практически во всем интервале скоростей.

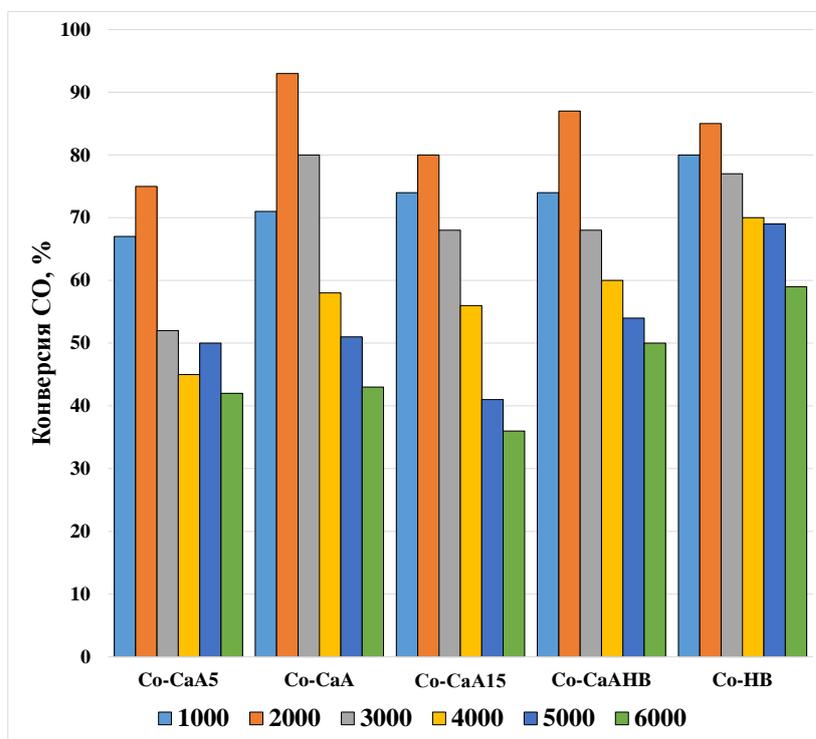


Рисунок 68. Зависимость конверсии СО от объемной скорости синтез-газа

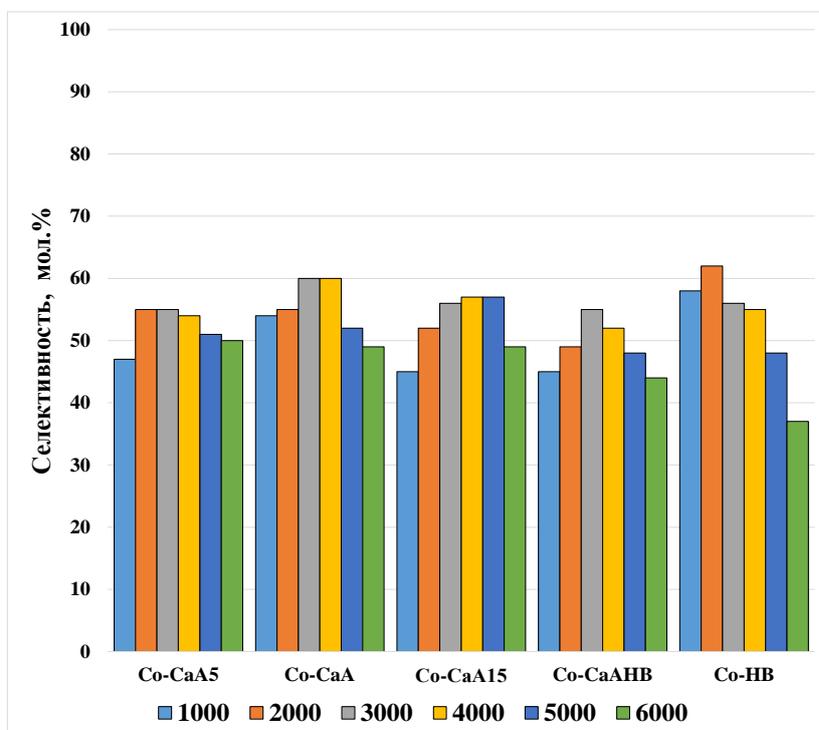


Рисунок 69. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ от объемной скорости синтез-газа

Селективность образования метана зависела от объемной скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов, причем наименьшим этот показатель был в диапазоне средних скоростей — преимущественно при 3000–4000 ч⁻¹ (рис. 70). Наименьшей селективностью образования метана характеризовался катализатор Со–НВ, составляя 17–18% при 1000–4000 ч⁻¹ и повышаясь до 27% при 6000 ч⁻¹. Селективность катализатора Со–СаА в образовании метана была несколько выше, снижаясь с 25% при 1000 ч⁻¹ до 20% при 3000–4000 ч⁻¹ и увеличиваясь до 27 % при 6000 ч⁻¹. Добавление 2 % цеолита НВ к катализатору Со–СаА привело к увеличению селективности образования метана до 24–32%. А наибольшим показателем — 27–38 % — характеризовался катализатор Со–СаА5.

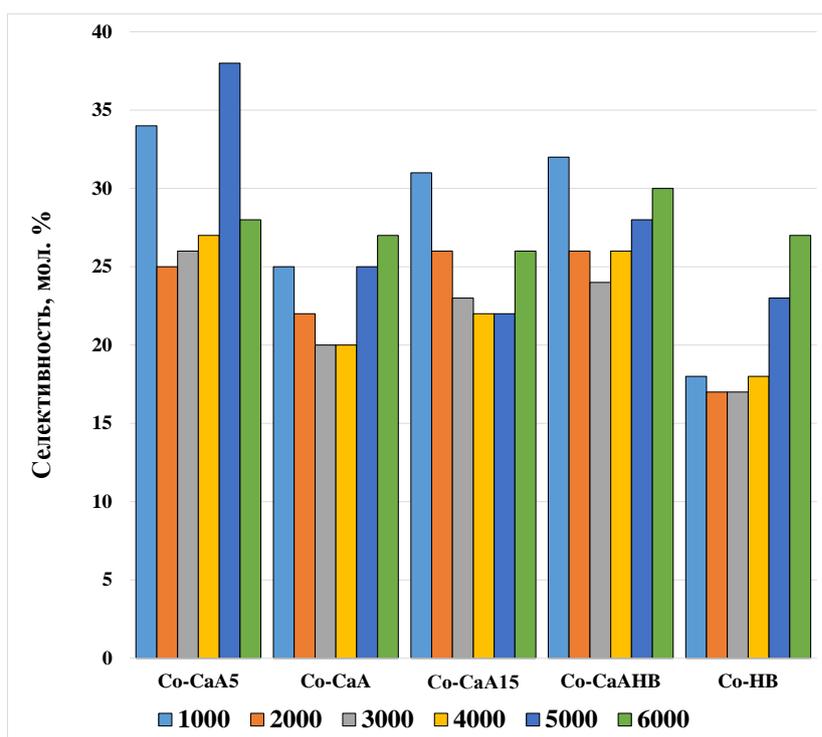


Рисунок 70. Зависимость селективности образования СН₄ от объемной скорости синтез-газа

Селективность образования насыщенных углеводородов С₂–С₄ мало зависела от объемной скорости синтез-газа в присутствии катализаторов на основе чистого цеолита СаА, составляя 10–13%, и увеличивалась при его повышении в присутствии композитов, содержащих цеолит НВ (рис. 71). При этом наблюдалась явная зависимость от содержания цеолита в Н-форме: чем его больше, тем выше селективность образования парафинов С₂–С₄: так, в присутствии 2% НВ она увеличивалась с 12 до 15%, а 10% — с 14 до 23%.

Селективность образования ненасыщенных углеводородов С₂–С₄ увеличивалась при повышении объемной скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов, что связано со снижением времени контакта олефинов с активными центрами катализатора для участия во вторичных превращениях (рис. 72).

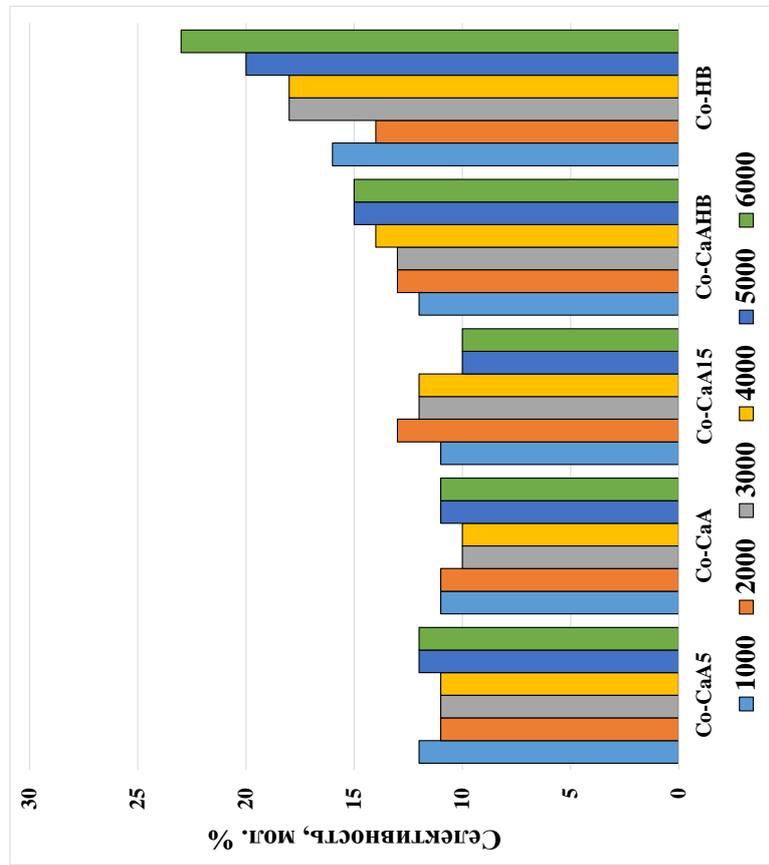


Рисунок 71. Зависимость селективности образования насыщенных углеводородов C₂-C₄ от объемной скорости синтеза-газа

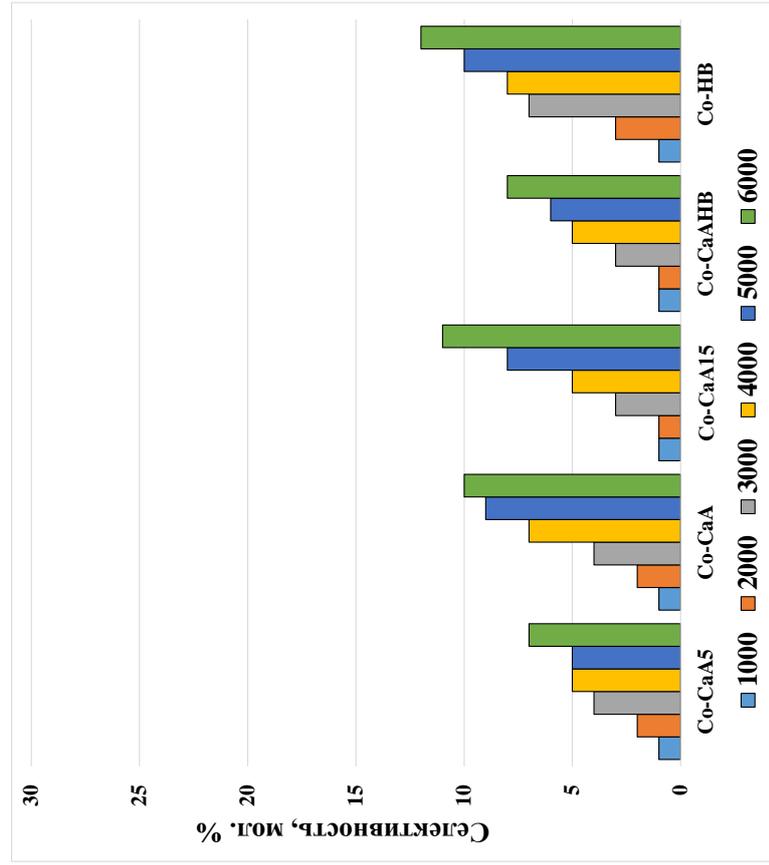


Рисунок 72. Зависимость селективности образования ненасыщенных углеводородов C₂-C₄ от объемной скорости синтеза-газа

Увеличение содержания СаА с 5% до 10–15 % привело к увеличению селективности образования этих продуктов с 7 до 10–11 % при 6000 ч⁻¹ (рис. 72). Добавление цеолита НВ в состав катализатора Со-СаА привело к снижению селективности образования ненасыщенных углеводородов С₂–С₄ с 10 до 8% при 6000 ч⁻¹, а полная замена СаА на НВ — к увеличению этого показателя до 12%.

Селективность образования еще одного побочного продукта — СО₂ — снижалась при увеличении объемной скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов (рис. 73). Этот показатель практически не зависел от количества СаА в катализаторе и снижался с 8–12% при 1000 ч⁻¹ до 3–4% при 4000–6000 ч⁻¹. Наименьшей селективностью образования СО₂ характеризовался катализатор на основе «чистого» цеолита НВ, снижаясь с 6,5% при 1000 ч⁻¹ до ~2% при 3000–6000 ч⁻¹.

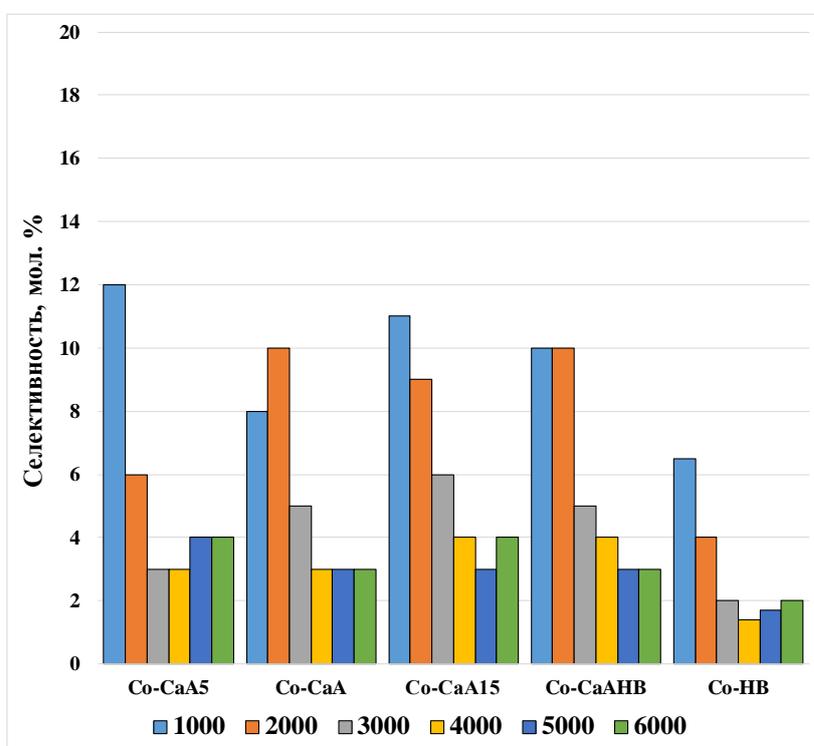


Рисунок 73. Зависимость селективности образования СО₂ от объемной скорости синтез-газа

На рисунке 74 представлена зависимость производительности катализаторов от объемной скорости синтез-газа. При увеличении объемной скорости синтез-газа производительность катализаторов Со–СаА5 и Со–СаАНВ увеличивалась соответственно с 54 до 216 кгС₅₊/(м³·ч) и с 57 до 232 кгС₅₊/(м³·ч). Производительность катализатора Со–СаА увеличивалась с 66 кгС₅₊/(м³·ч) при 1000 ч⁻¹ до 240 кгС₅₊/(м³·ч) при 4000 ч⁻¹, а затем постепенно снижалась до 217 кгС₅₊/(м³·ч) при 6000 ч⁻¹. Производительность катализатора Со–СаА15 увеличивалась с 58 кгС₅₊/(м³·ч) при 1000 ч⁻¹ до 221 кгС₅₊/(м³·ч) при 4000 ч⁻¹, снижаясь до 184 кгС₅₊/(м³·ч) при 6000 ч⁻¹. Таким образом, увеличение содержания СаА в катализаторе приводит

к снижению его производительности при высоких объемных скоростях, а добавление 2 % цеолита НВ к катализатору Co-CaA — к увеличению. Наиболее производительным был катализатор на основе «чистого» цеолита НВ: она достигала $290 \text{ кгC}_{5+}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ при 5000 ч^{-1} .

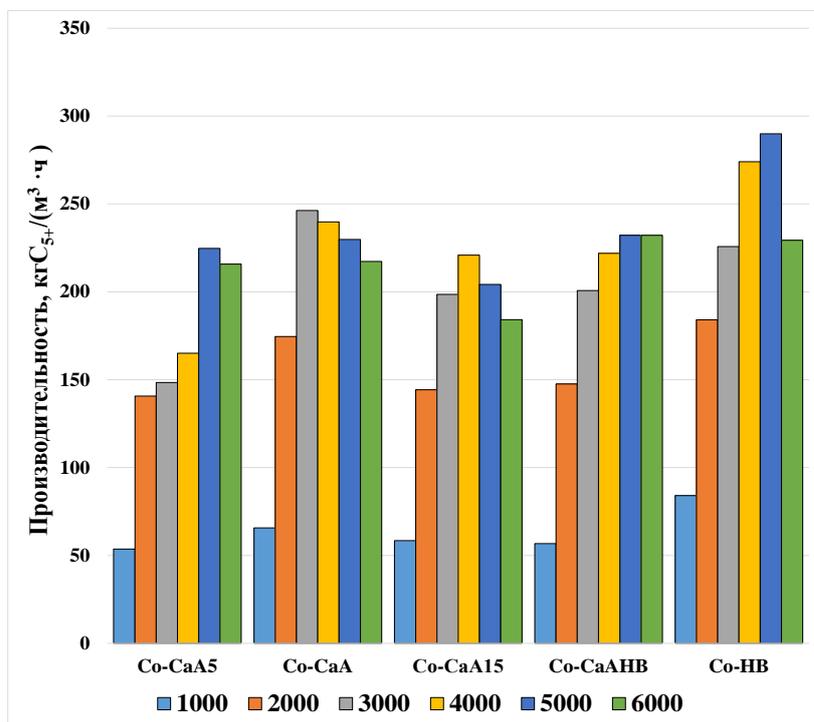


Рисунок 74. Зависимость производительности катализатора от объемной скорости синтез-газа

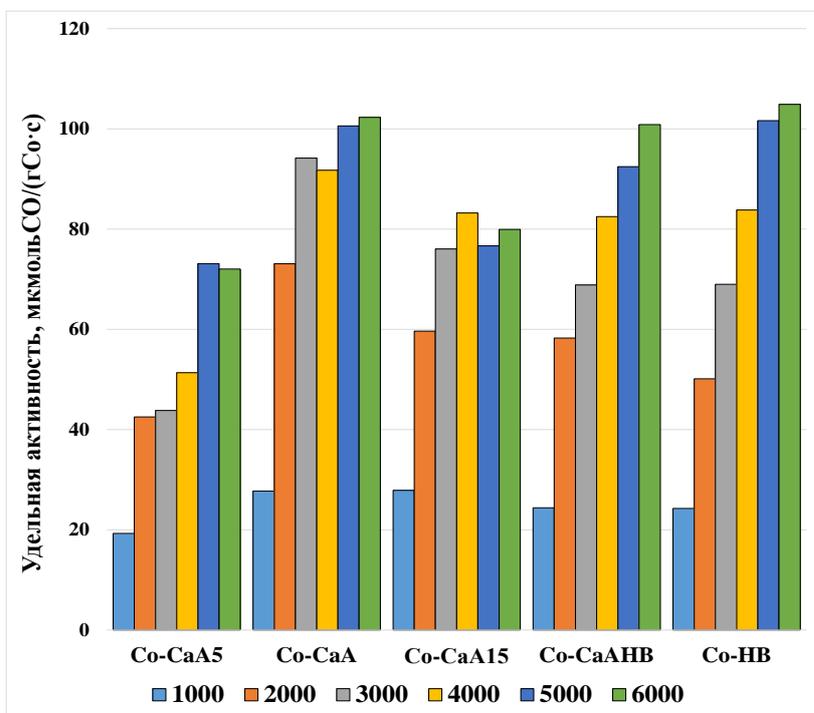


Рисунок 75. Зависимость удельной активности катализатора от объемной скорости синтез-газа

Удельная активность всех катализаторов увеличивалась при повышении объемной скорости синтез-газа (рис. 75). Однако наибольшей удельной активностью характеризовались катализаторы, содержащие по 10% СаА и НВ и смесь этих цеолитов, — в их присутствии этот показатель достигал 100 мкмольСО/(гСо·с) при 5000–6000 ч⁻¹. Наибольшая удельная производительность Со–СаА5 и Со–СаА15 составляла 72–80 мкмольСО/(гСо·с).

Таким образом, характер зависимостей основных показателей процесса от объемной скорости синтез-газа мало зависел от количества (5–15 мас. %) цеолита СаА в катализаторе, приготовленном методом влажного смешения. Однако катализаторы Со–НВ, Со–СаА и Со–СаАНВ были наиболее активными и производительными в синтезе при скоростях синтез-газа выше 4000 ч⁻¹. Наиболее селективными в образовании жидких углеводородов были катализаторы Со–СаА и Со–НВ, содержащие 10% соответствующего цеолита. Интересно отметить, что селективность образования парафинов С₂–С₄ зависела от формы и типа цеолита, а олефинов С₂–С₄ — нет.

Состав углеводородов С₅+

Фракционный и групповой состав углеводородов С₅+, полученный в присутствии катализаторов, содержащих цеолиты СаА и НВ, зависел от природы и количества цеолитной добавки и скорости подачи синтез-газа (рис. 76–81).

Содержание фракции С₅–С₁₀ в синтетической нефти увеличивалось при повышении объемной скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов (рис. 76). Наибольшее количество этой фракции было получено в присутствии катализатора на основе цеолита НВ (86% при 6000 ч⁻¹). Несколько меньшее количество углеводородов С₅–С₁₀ содержалось в углеводородах С₅+, полученных в присутствии катализатора Со–СаА — 71 % при 3000 ч⁻¹. Снижение и увеличение содержания цеолита СаА в составе катализатора привело к снижению доли фракции С₅–С₁₀ в синтетической нефти до 57 %, причем в присутствии Со–СаА15 она не зависела от скорости газа выше 2000 ч⁻¹. Введение в состав катализатора Со–СаА 2% цеолита НВ способствовало образованию синтетической нефти, содержащей не более 67 % фракции С₅–С₁₀.

Увеличение объемной скорости синтез-газа привело к снижению содержания фракции С₁₁–С₁₈ в синтетической нефти, полученной в присутствии всех катализаторов (рис. 77). Однако в присутствии катализаторов, содержащих 5 и 15 % цеолита СаА и смесь 10 % СаА и 2 % НВ, образовывались жидкие углеводороды, в которых ее содержание мало зависело от скорости выше 1000 ч⁻¹. Наибольшее влияние скорость синтез-газа оказывала на долю углеводородов С₁₁–С₁₈ в синтетической нефти, полученной в присутствии катализатора Со–НВ, ее доля снижалась с 35 % при 1000 ч⁻¹ до 14 % при 6000 ч⁻¹. Доля фракции С₁₁–С₁₈ в углеводородах С₅+

мало зависела от содержания СаА в катализаторе, хотя в присутствии 10% СаА она была несколько ниже, изменяясь в диапазоне 26–42 %. Добавление цеолита НВ к Со–СаА привело к небольшому снижению (в 1,2 раза) содержания фракции C₁₁–C₁₈ в синтетической нефти.

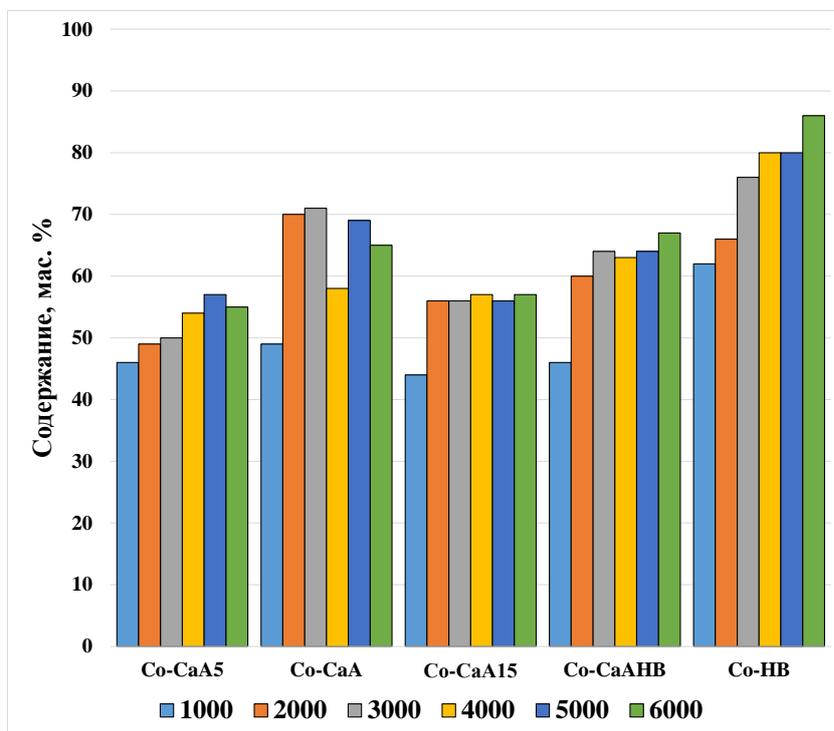


Рисунок 76. Зависимость содержания фракции C₅-C₁₀ от объемной скорости синтез-газа

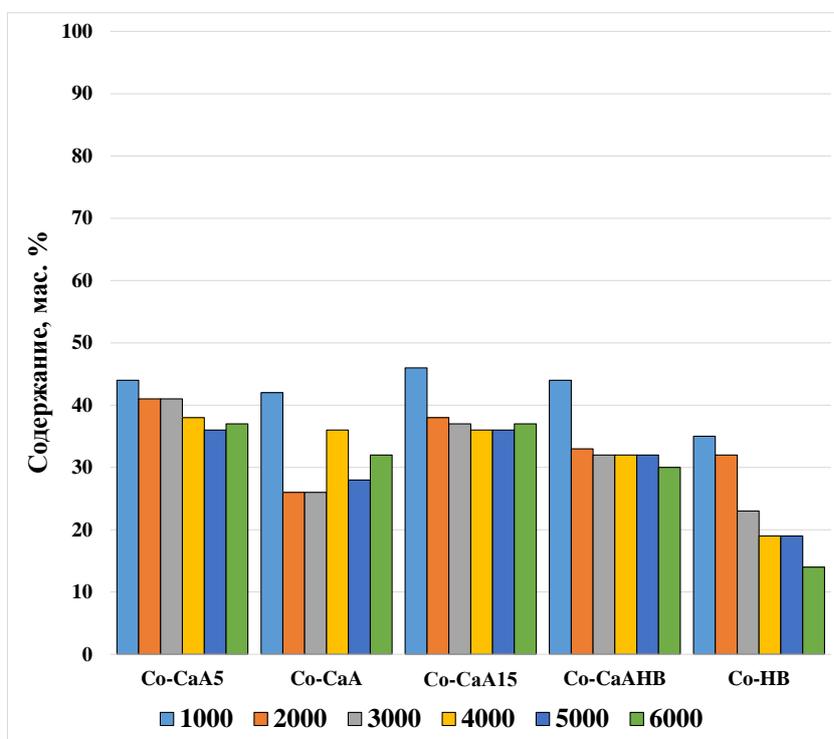


Рисунок 77. Зависимость содержания фракции C₁₁-C₁₈ от объемной скорости синтез-газа

Содержание высокомолекулярных углеводородов C_{19+} в синтетической нефти, полученной в присутствии всех катализаторов, также снижалось при увеличении объемной скорости синтез-газа (рис. 78). Наибольшее количество углеводородов C_{19+} было получено в присутствии Co–CaA5 и Co–CaA15 — 6–10 %, наименьшее (< 4%) — Co–НВ, а добавление 2 % цеолита НВ оказало лишь незначительное влияние на содержание этих продуктов в углеводородах C_{5+} .

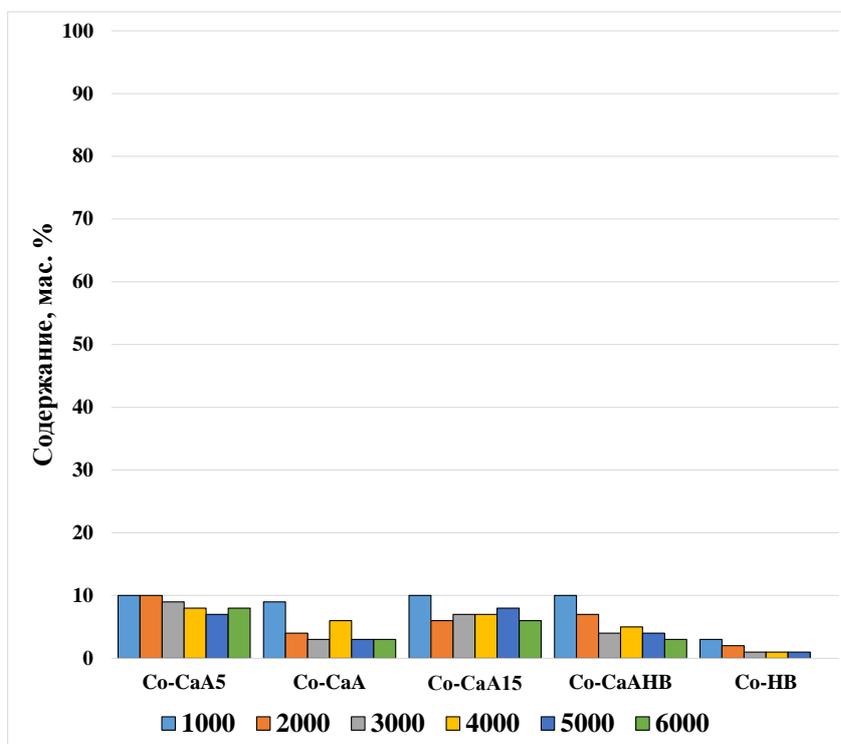


Рисунок 78. Зависимость содержания фракции C_{19+} от объемной скорости синтез-газа

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

Содержание n-парафинов в углеводородах C_{5+} снижалось при повышении объемной скорости синтез-газа в присутствии всех катализаторов (рис. 80). Наименьшее их количество было получено в присутствии «чистой» Н-формы цеолита В — 42–44 % при $3000\text{--}6000 \text{ ч}^{-1}$. Доля

н-парафинов в синтетической нефти, полученной при 1000 ч^{-1} , не зависела от содержания цеолита СаА. При увеличении скорости синтез-газа до 6000 ч^{-1} количество этих продуктов снижалось в разной степени. Так, углеводороды C_{5+} , полученные при 6000 ч^{-1} в присутствии катализатора Со–СаА5, содержали 75 % н-парафинов, Со–СаА — 65 %, а Со–СаА15 — 71 %. Добавление 2%цеолита НВ в состав катализатора Со–СаА привело к увеличению доли н-парафинов в углеводородах C_{5+} до 73 % при 6000 ч^{-1} .

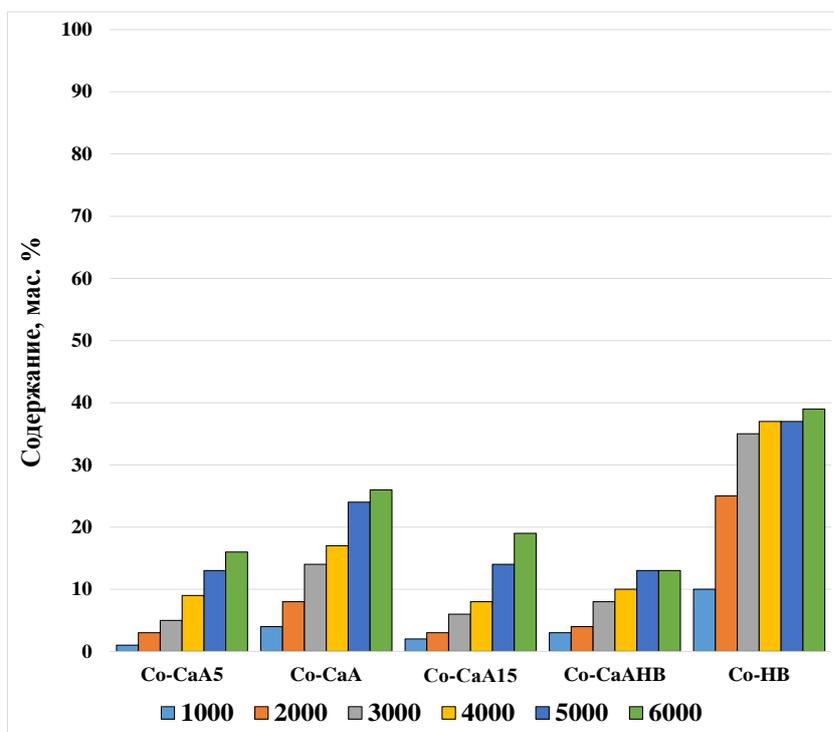


Рисунок 79. Зависимость содержания олефинов от объемной скорости синтез-газа

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

Таким образом, повышение содержания цеолита СаА в катализаторе смешения с 10 до 15%, как и снижение до 5%, не привело к значительному изменению состава углеводородов C_5 . Добавление 2 % цеолита НВ в катализатор, содержащий 10 % цеолита СаА привело к некоторому снижению доли олефинов C_{5+} и увеличению — изопарафинов.

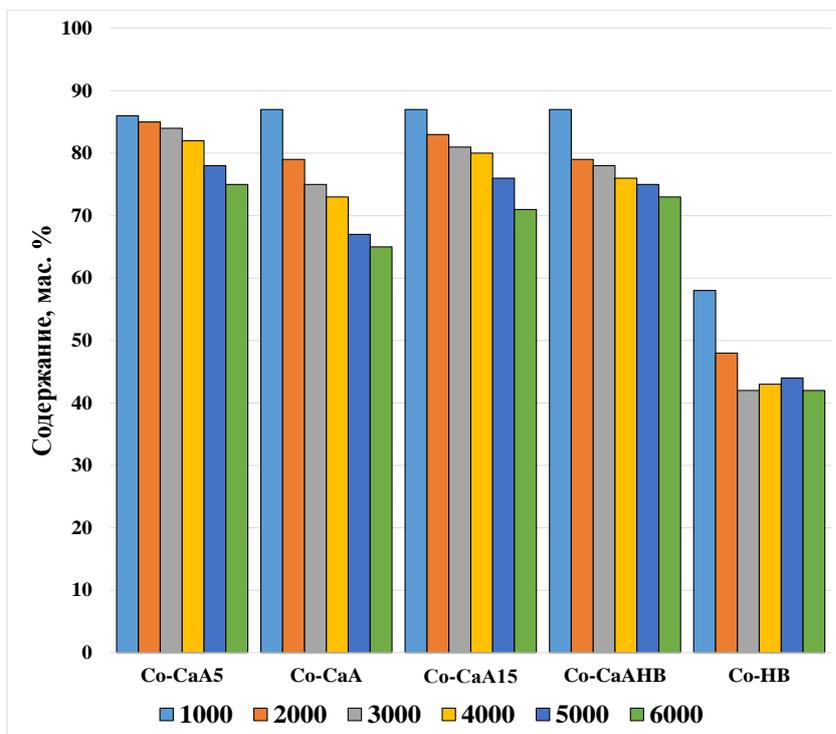


Рисунок 80. Зависимость содержания n-парафинов от объемной скорости синтез-газа

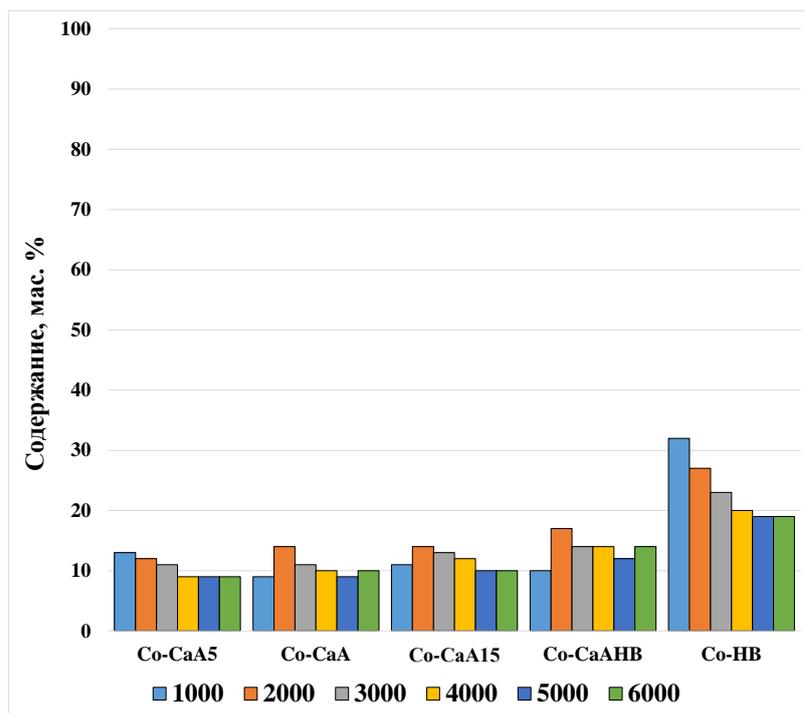


Рисунок 81. Зависимость содержания изопарафинов от объемной скорости синтез-газа

В таблице 21 приведен групповой состав каждой фракции синтетической нефти, полученной в присутствии катализаторов на основе цеолита CaA и катализатора сравнения (Co-НВ) в синтезе при 6000 ч^{-1} . Из приведенных данных видно, что введение 5 % или 15 % цеолита CaA вместо 10 % приводило к снижению содержания олефинов во фракции C_5-C_{10} в 1,4 и 1,2

раза соответственно. Кроме того, введение 15 % СаА в состав катализатора способствовало увеличению в 1,5 раза доли изопарафинов С₅–С₁₀.

Таблица 21. Состав жидких продуктов СФТ, полученных на катализаторах с разным содержанием СаА (мас. %)

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

Увеличение содержания цеолита СаА в катализаторе СФТ привело к небольшому увеличению доли фракции С₉–С₁₄, необходимой для получения компонентов керосинового топлива (табл. 21). При этом наибольшее количество изопарафинов в этой фракции было получено в присутствии катализатора, содержащего 15 % цеолита СаА.

Наибольшее количество фракции С₁₁–С₁₈ было получено в присутствии Со–СаА5 и Со–СаА15 — 37 % (табл. 21). Групповой состав фракции С₁₁–С₁₈ в присутствии этих катализаторов мало отличался. Однако введение 5 и 15 % СаА в катализатор привело к снижению в углеводородах С₁₁–С₁₈ содержания олефинов в 1,5 раза и изопарафинов — в 1,4 раза.

Высокомолекулярные углеводороды были представлены парафинами нормального строения, наименьшее их количество было получено в присутствии Со–СаА.

Добавление цеолита НВ в катализатор на основе цеолита СаА не привело к заметному изменению фракционного состава синтетической нефти. Однако при этом в ее составе в 2 раза снизилась доля олефинов С₅–С₁₀, а олефинов С₁₁–С₁₈ — в 5 раз.

Таким образом, катализатор, содержащий 15 % цеолита СаА может быть использован для получения компонентов керосинового топлива, так как в его присутствии образовывалось ~ 47 % фракции С₉–С₁₄. Содержание изопарафинов, способствующих понижению температуры

застывания топлива, в его присутствии составило 14 %. Содержание олефинов (12 %) удовлетворяет требованиям, предъявляемым к этому виду топлива (Глава 1.2, табл. 3).

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

При адсорбции воды на цеолитах, содержащих многозарядные катионы, возможно образование силанольных групп [348], которые могут играть роль кислотных центров Бренстеда и участвовать во вторичных превращениях углеводородов синтеза Фишера–Тропша. Можно также отметить, что увеличение содержания цеолита СаА с 5 до 15 мас. % привело к снижению доли окисленного металлического алюминия на 20 %, а добавление 2 мас. % цеолита НВ к 10% цеолита СаА позволило полностью избежать окисления металлического алюминия в условиях синтеза Фишера–Тропша.

3.3 Влияние степени катионирования на основные показатели СФТ и состав продуктов

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

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

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

Анализ пористой системы катализаторов

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

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

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

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

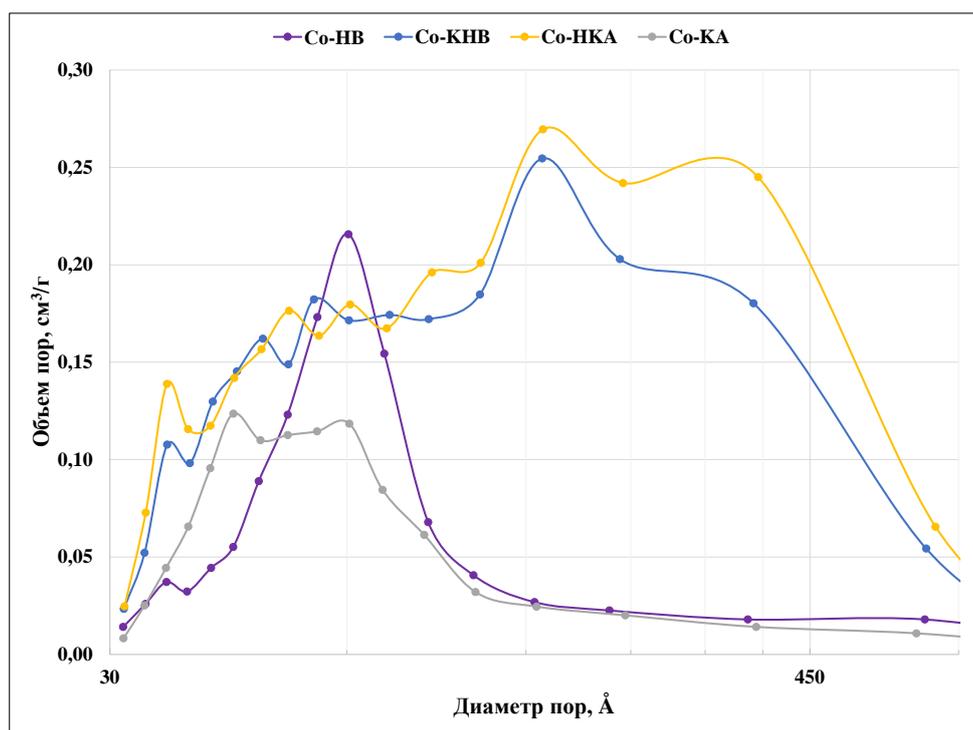


Рисунок 82. Распределение объема пор по размерам

Влияние температуры синтеза

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

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

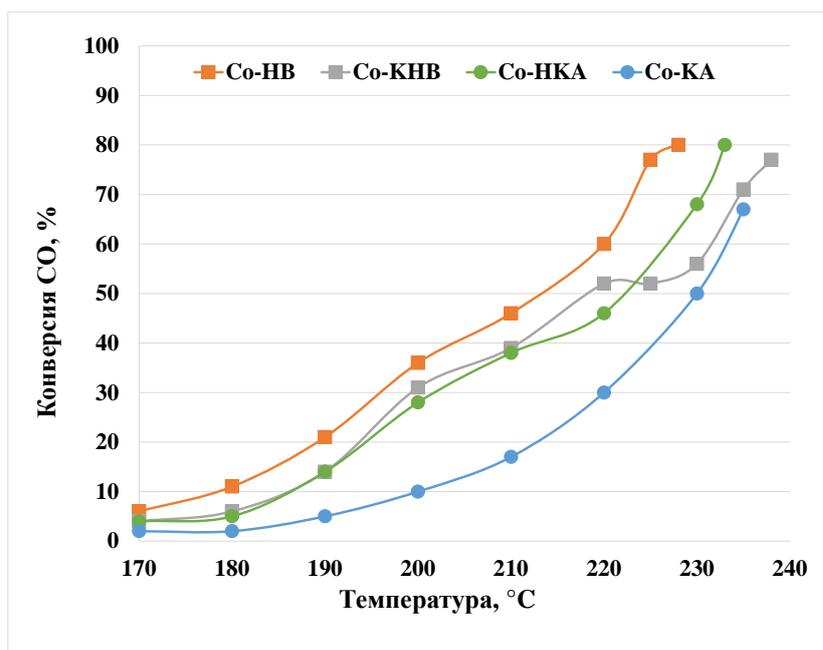


Рисунок 83. Зависимость конверсии CO от температуры СФТ

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

Выход углеводородов C_{5+} увеличивался при повышении температуры в присутствии всех катализаторов (рис. 85). Наибольший выход этих продуктов был получен в присутствии катализатора Co-НВ — 92 г/м³ при 228°C. Катионирование цеолита НВ привело к снижению

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

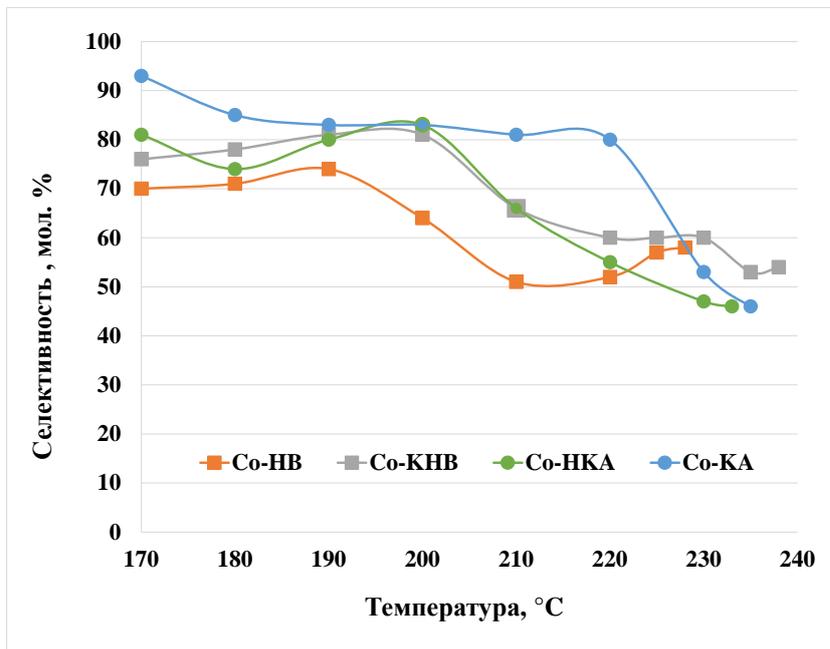


Рисунок 84. Зависимость селективности образования углеводородов C_{5+} от температуры СФТ

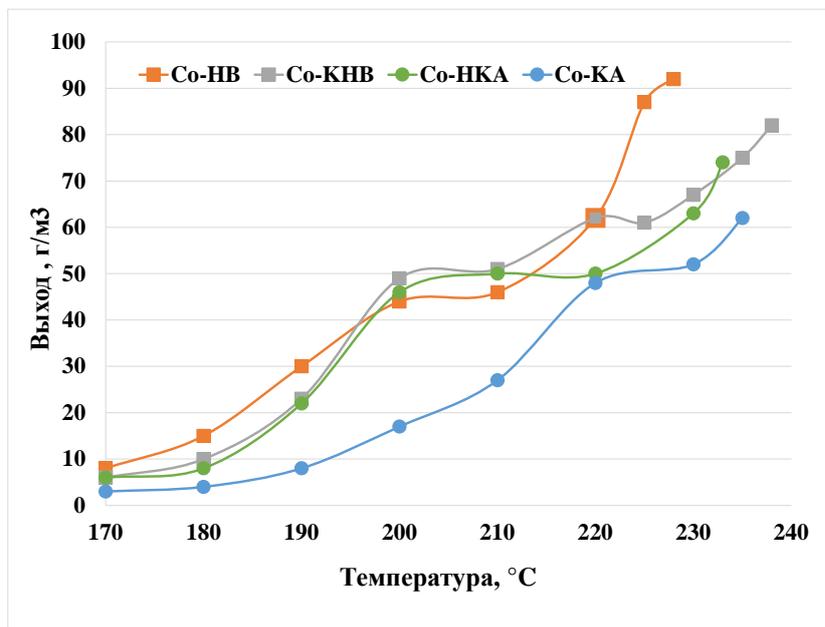


Рисунок 85. Зависимость выхода углеводородов C_{5+} от температуры СФТ

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

образовании метана катализатора на его основе при 170–200°C, тогда как при дальнейшем повышении температуры синтеза этот показатель резко увеличивался до 32% при 230°C с некоторым снижением (до 28%) при 233°C. Катионирование цеолита НВ также не оказало влияния на селективность образования метана в интервале 170–200°C, однако при повышении температуры до 220°C этот показатель увеличивался всего до 26 %, несколько снижаясь (до 23%) при 238°C. Селективность в образовании CH_4 в присутствии катализатора на основе цеолита НВ составляла 8–9% при 170–190°C, увеличиваясь до 28% при 210°C с последующим снижением до 18% при 228°C.

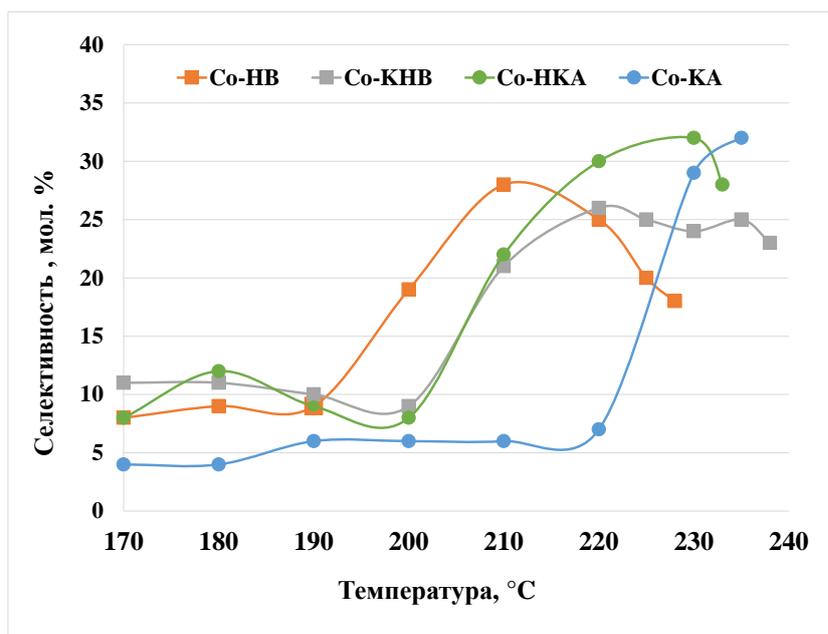


Рисунок 86. Зависимость селективности образования CH_4 от температуры СФТ

Селективность образования насыщенных углеводородов C_2 – C_4 в целом увеличивалась при повышении температуры синтеза (рис. 87). Наибольший показатель был получен в присутствии Н-формы цеолита В — 19% при 220 °C, несколько снижаясь — до 16 % — при 228 °C. При этом катионирование цеолита НВ и декатионирование цеолита КА привело к одинаковой селективности образования парафинов C_2 – C_4 , которая составляла 12–14% при 220–238°C. Наименее селективным в образовании этих продуктов был катализатор Со-КА — показатель, полученный в его присутствии, не превышал 11%.

Селективность образования ненасыщенных углеводородов C_2 – C_4 в целом снижалась при повышении температуры и не зависела от содержания К в цеолите, составляя 7–10% при 170–180°C и 1–2% выше 220°C (рис. 88).

В присутствии всех катализаторов не зависимо от типа цеолита и содержания в нем К селективность образования диоксида углерода была наименьшей при 200 °C — ~1%, увеличиваясь с ростом температуры синтеза до 7–13% при 228–238°C (рис. 89).

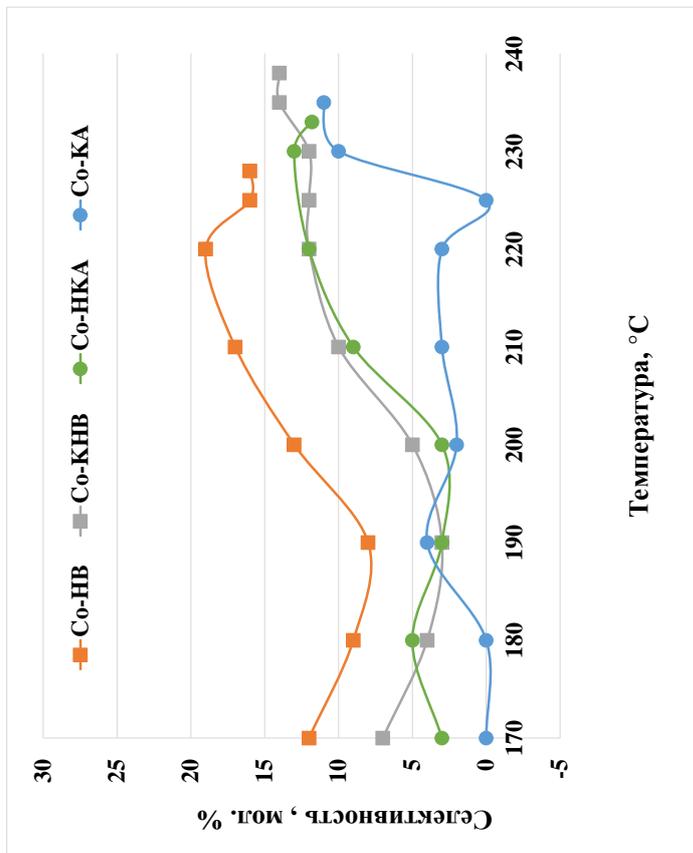


Рисунок 87. Зависимость селективности образования насыщенных углеводородов C_2-C_4 от температуры СФТ

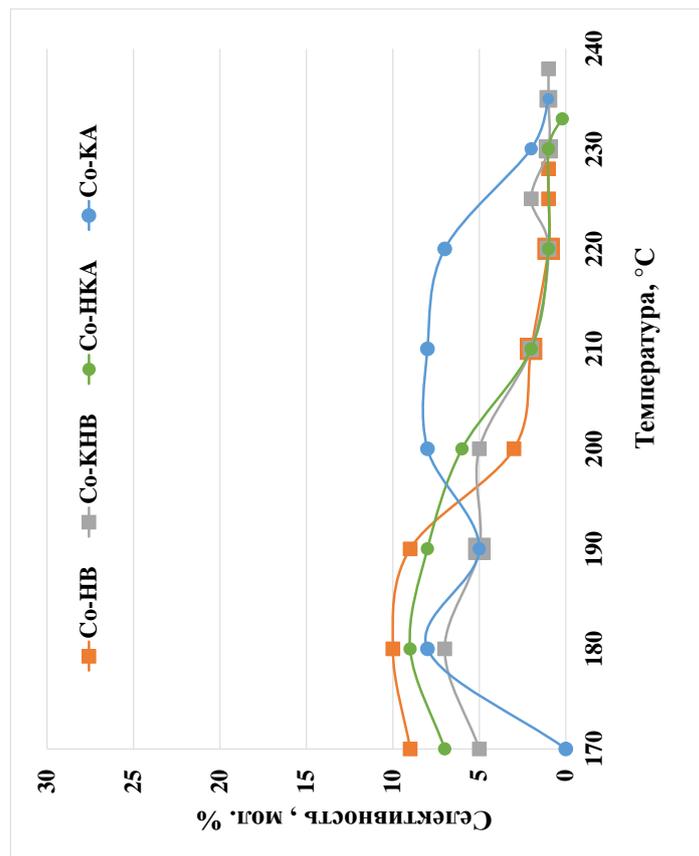


Рисунок 88. Зависимость селективности образования ненасыщенных углеводородов C_2-C_4 от температуры СФТ

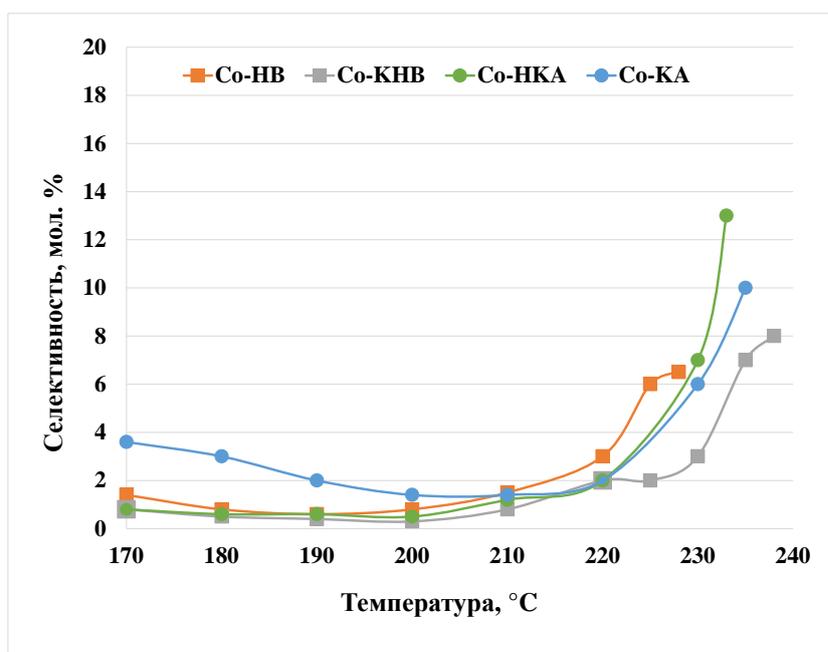


Рисунок 89. Зависимость селективности образования CO_2 от температуры СФТ

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

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

	Содержание [К] в цеолите, мас. %	Температура, °C	Конверсия CO , %	Выход углеводородов C_{5+} , г/м ³	Селективность образования C_{5+} , %	Селективность образования CH_4 , %
Co-НВ	0,0001	228	80	92	58	18
Co-КНВ	1,2	238	77	82	54	23
Co-НКА	3,3	233	80	74	46	28
Co-КА	6,8	235	67	62	46	32

Влияние объемной скорости

После разработки катализаторов в токе синтез-газа объемную скорость синтез-газа повышали с 1000 до 4000 ч⁻¹ с шагом 1000 ч⁻¹.

На рисунке 90 представлена зависимость конверсии CO от объемной скорости синтез-газа. Увеличение доли К привело к снижению конверсии CO . При этом в зависимости от типа цеолита конверсия CO заметно снижалась либо при более низких скоростях синтез-газа (А), либо при более высоких (В). Так, этот показатель увеличивался в 1,4–3,3 раза при 1000–2000 ч⁻¹ при замене КА на НКА в составе катализатора и снижался в 1,4–3,3 раза — при скоростях выше 2000 ч⁻¹ при замене НВ на КНВ. Следует отметить, что наиболее заметное

снижение конверсии CO при повышении скорости синтез-газа наблюдалось в присутствии катионированного калием цеолита В: с 76–77 % при 1000–2000 ч⁻¹ до 21 % при 4000 ч⁻¹.

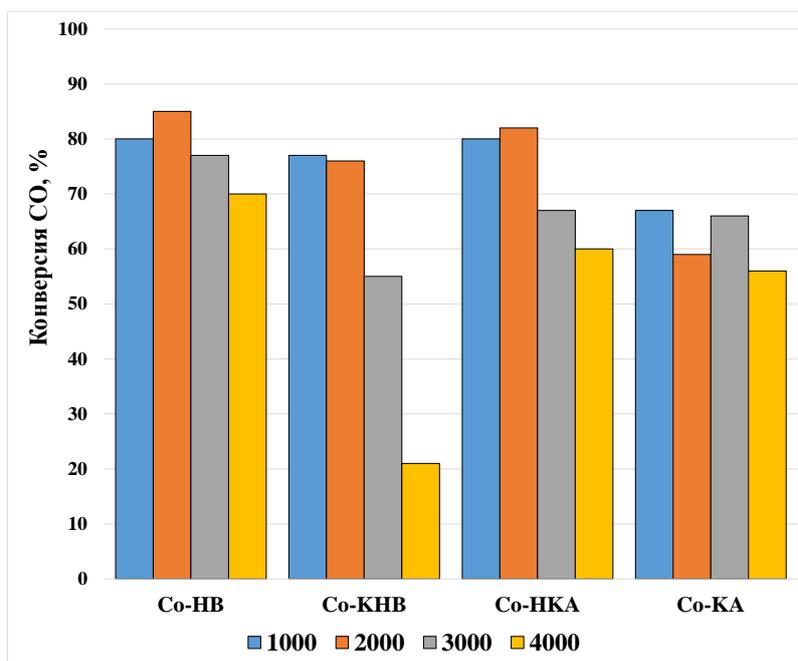


Рисунок 90. Зависимость конверсии CO от объемной скорости синтез-газа

Селективность образования углеводородов C₅₊ также снижалась при увеличении содержания К в цеолитах (рис. 91). Так, при замене цеолита NB на катионированный цеолит KNB в составе катализатора этот показатель снижался с 56–62% до 53–56% при 1000–3000 ч⁻¹ и до 29% — при 4000 ч⁻¹. Уменьшение содержания калия в цеолите КА способствовало повышению селективности образования углеводородов C₅₊ с 47–50 до 54–56% при скоростях газа 2000–3000 ч⁻¹.

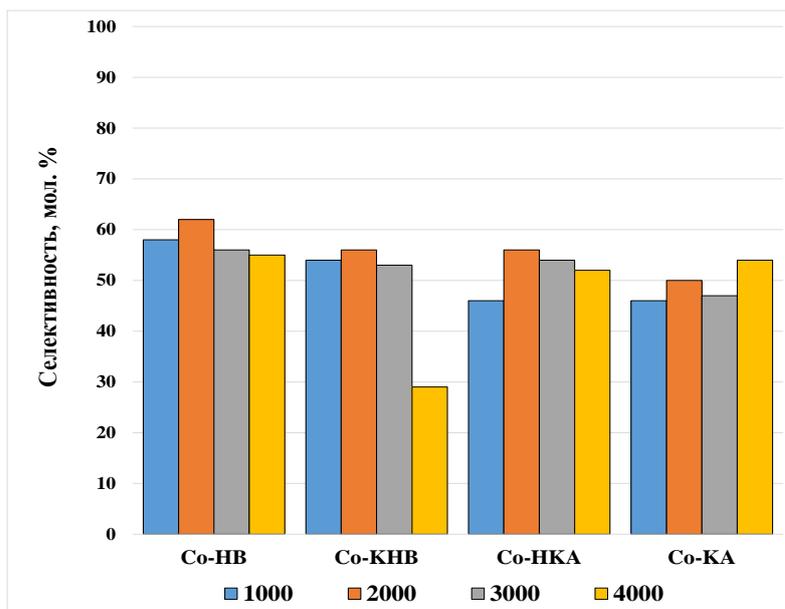


Рисунок 91. Зависимость селективности образования углеводородов C₅₊ от объемной скорости синтез-газа

Селективность образования метана повышалась при увеличении содержания К в цеолите, на основе которого был приготовлен катализатор (рис. 92). Этот показатель увеличивался при введении катионированного цеолита КНВ вместо НВ с 17–18 до 22–24% при 1000–3000 ч⁻¹ и до 43% — при 4000 ч⁻¹. А при введении декатионированного цеолита НКА вместо КА — снижался с 30–32 до 22–28% при низких скоростях синтез-газа (1000–3000 ч⁻¹). Однако при 4000 ч⁻¹ селективность образования главного побочного продукта в присутствии Со–НКА и Со–КА мало зависела от доли калия в цеолите.

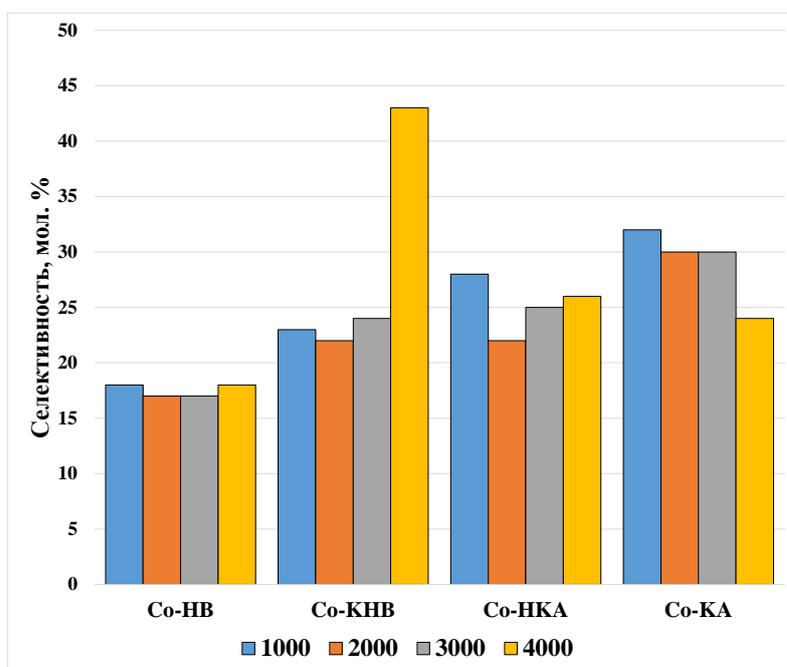


Рисунок 92. Зависимость селективности образования CH₄ от объемной скорости синтез-газа

Селективность образования насыщенных углеводородов C₂–C₄ снижалась с увеличением доли К в катализаторе и замене цеолита В на А (рис. 93): этот показатель, полученный в присутствии катализаторов на основе цеолита НВ, составлял 13–18 %, а в присутствии цеолита А — 11–15 %. Селективность образования ненасыщенных углеводородов C₂–C₄ также зависела от типа цеолита (рис. 94): так, в присутствии катализаторов на основе цеолита В она составляла 1–11 %, а в присутствии цеолита А — 0,2–4 %. При повышении скорости синтез-газа этот показатель увеличивался в присутствии всех катализаторов, однако в присутствии цеолита А степень этого увеличения была ниже.

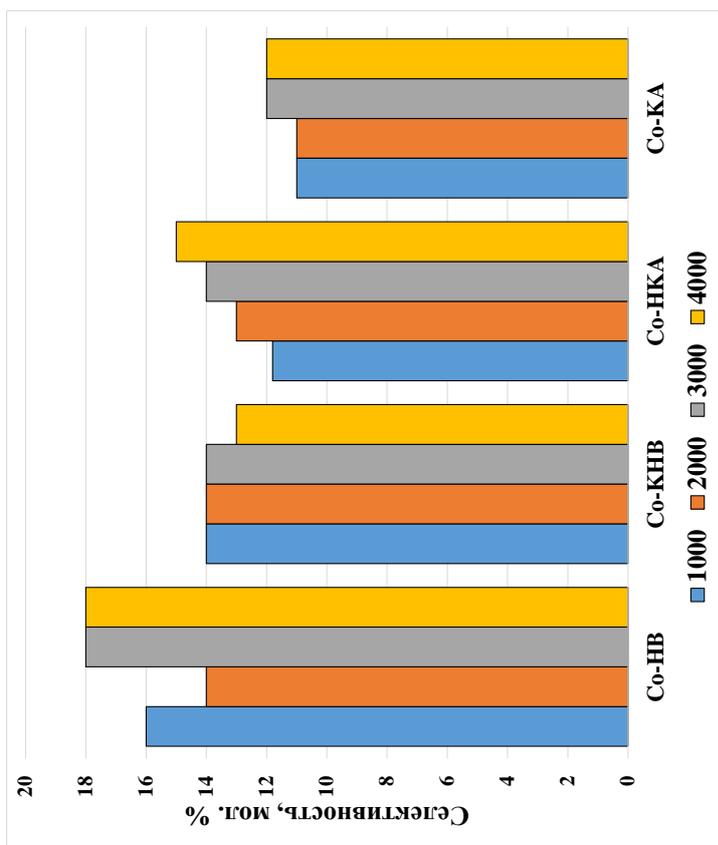


Рисунок 93. Зависимость селективности образования насыщенных углеводородов C₂-C₄ от объемной скорости синтеза газа

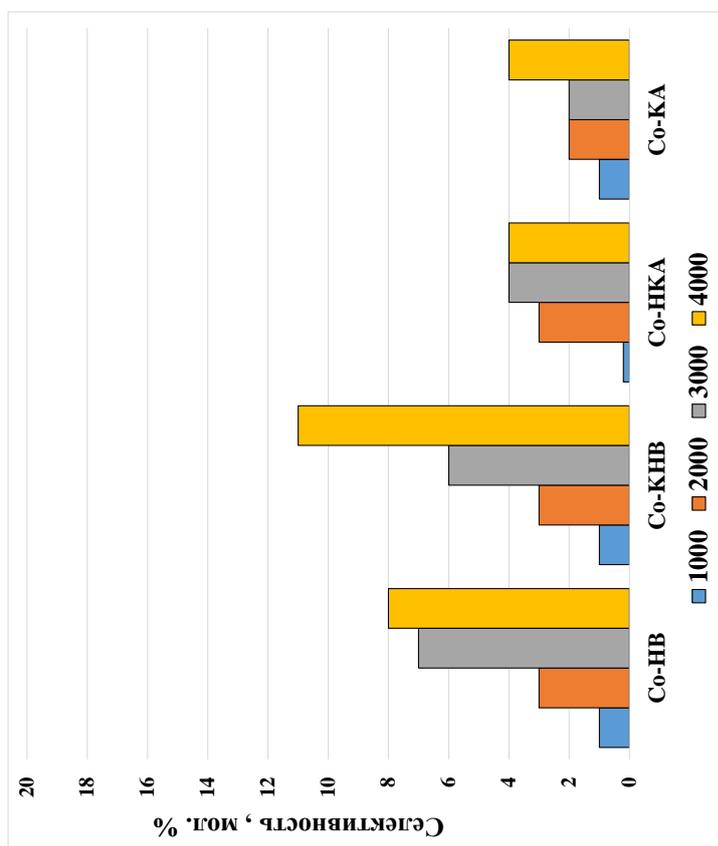


Рисунок 94. Зависимость селективности образования ненасыщенных углеводородов C₂-C₄ от объемной скорости синтеза газа

Селективность образования CO_2 повышалась с 1–6 % до 6–10 % при увеличении содержания К в цеолите с 0 до 6,8 мас. % (рис. 95). Этот показатель мало зависел от типа цеолита, входящего в состав катализатора смешения.

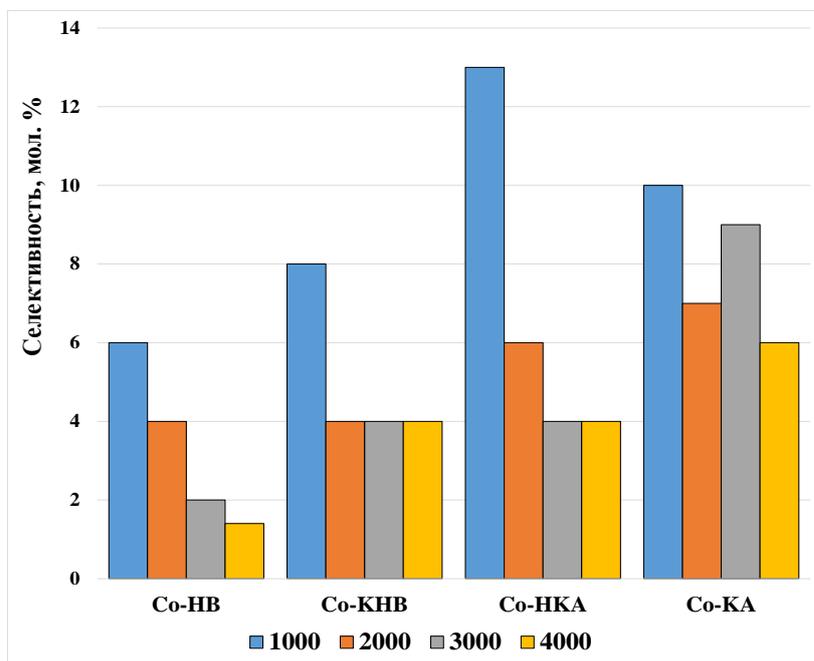


Рисунок 95. Зависимость селективности образования CO_2 от объемной скорости синтез-газа

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

Удельная активность катализаторов не зависела от типа цеолита и содержания К в нем (рис. 97). Наиболее активным был катализатор на основе декатионированного КА, наименее —

на основе частично катионированного НВ. По увеличению этого показателя катализаторы можно расположить в следующем ряду: Co-KHB (59 мкмольСО/(гCo·с)) < 73 (Co-KA·мкмольСО/(гCo·с)) < 84 (Co-HB мкмольСО/(гCo·с)) < 101 (Co-HKA·мкмольСО/(гCo·с)).

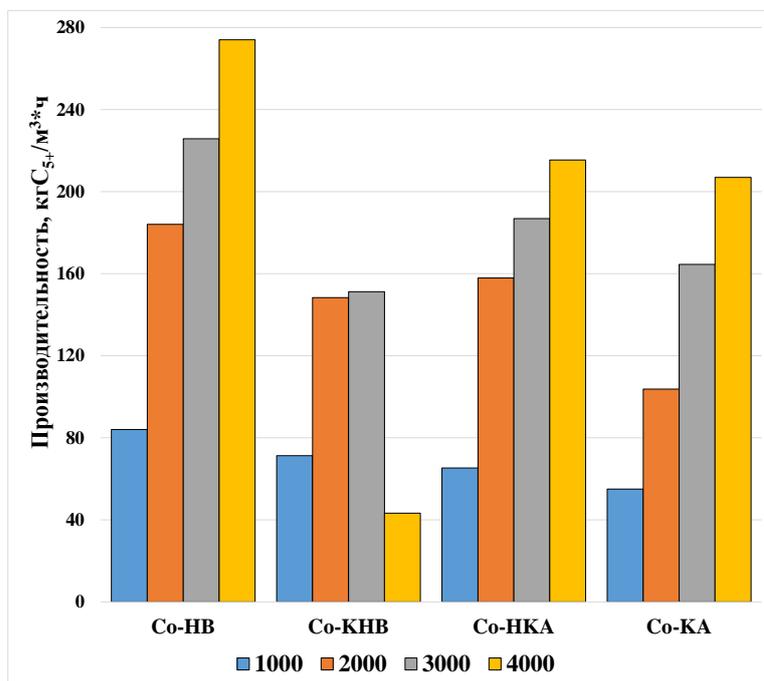


Рисунок 96. Зависимость производительности катализатора от объемной скорости синтез-газа

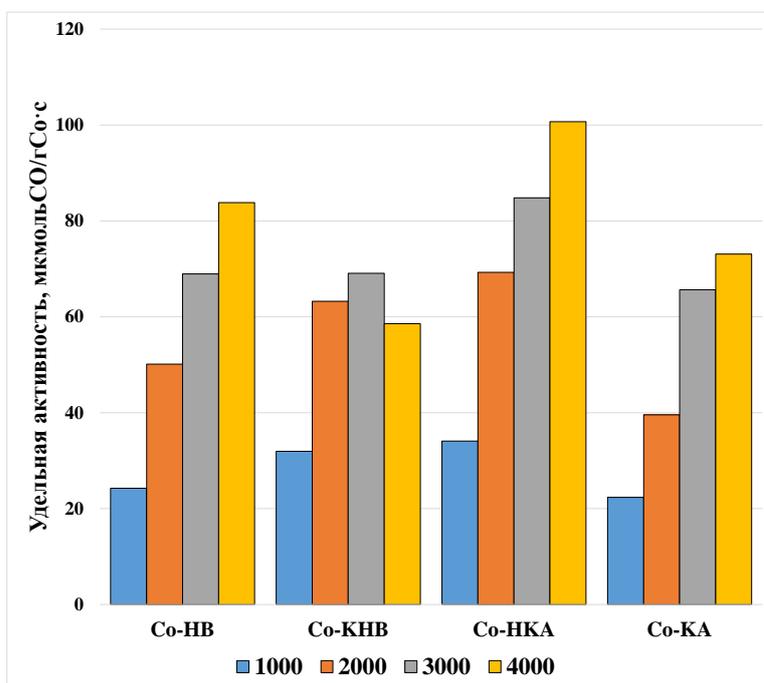


Рисунок 97. Зависимость удельной активности катализатора от объемной скорости синтез-газа

Таким образом, увеличение содержания К в цеолитах типа А и В привело к снижению конверсии СО и селективности образования углеводородов C₅₊ в присутствии катализаторов на

их основе. При этом селективности образования углеводородов C_2-C_4 и CO_2 не зависели от типа цеолита, соответственно снижаясь и увеличиваясь с увеличением содержания К. Производительность катализаторов не зависела от содержания К в катализаторе, причем прослеживается связь этого показателя с кислотной обработкой при катионировании цеолита В.

Состав углеводородов C_{5+}

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

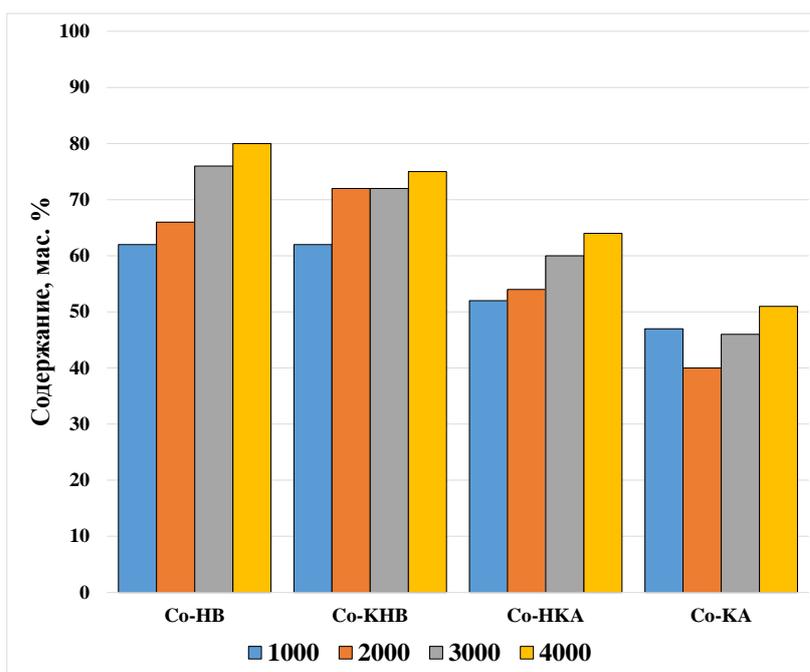


Рисунок 98. Зависимость содержания фракции C_5-C_{10} от объемной скорости синтез-газа

Доля фракции $C_{11}-C_{18}$ в углеводородах C_{5+} увеличивалась при повышении содержания калия в цеолите, на основе которого был приготовлен катализатор, и снижалась — при повышении скорости синтез-газа (рис. 99). В присутствии катализаторов на основе цеолита типа В содержание фракции $C_{11}-C_{18}$ в жидких углеводородах снижалось с 33–35 до 19–24 % при увеличении объемной скорости с 1000 до 4000 $ч^{-1}$, а в присутствии катализаторов на основе цеолита типа А — с 39–42 до 31–39 %. Увеличение доли К в цеолите с 0 до 6,8 мас.% привело

к повышению доли углеводородов $C_{11}-C_{18}$ в синтетической нефти с 35 до 42% при 1000 ч^{-1} и с 19 до 39% — при 4000 ч^{-1} .

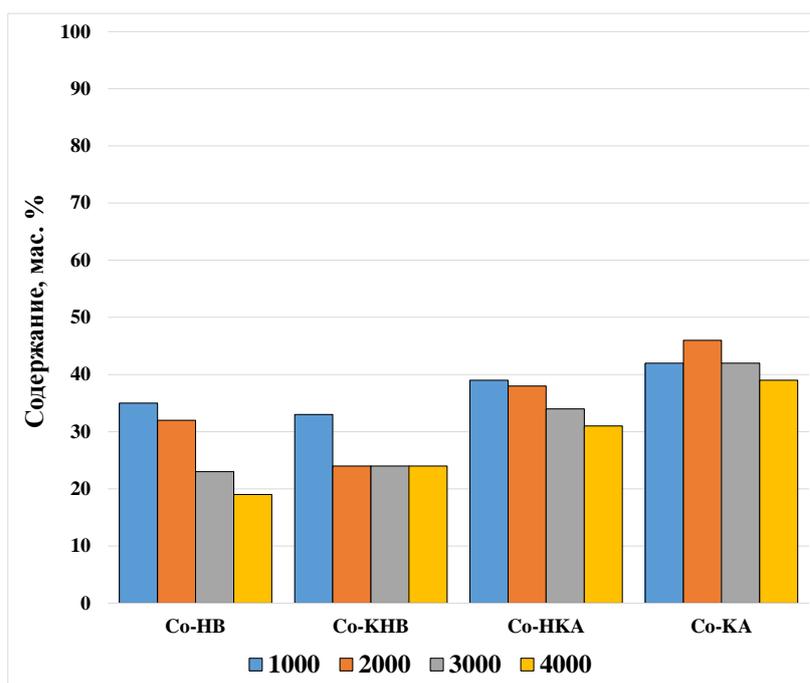


Рисунок. 99. Зависимость содержания фракции $C_{11}-C_{18}$ от объемной скорости синтез-газа

Содержание углеводородов C_{19+} в синтетической нефти увеличивалось при повышении содержания К и снижалось при увеличении скорости синтез-газа (рис. 100). Содержание тяжелых углеводородов зависело и от типа цеолита. Так, в присутствии катализаторов на основе цеолита В их содержание снижалось с 3–5 до 1 % при увеличении скорости газа с 1000 до 4000 ч^{-1} , а на основе цеолита А — с 9–14 до 5–10 %. Увеличение доли К в цеолите с 0 до 6,8 мас.% привело к повышению доли углеводородов C_{19+} в синтетической нефти с 3 до 11% при 1000 ч^{-1} и с 1 до 10% — при 4000 ч^{-1} .

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

Содержание n-парафинов в углеводородах C_{5+} снижалось при повышении скорости синтез-газа и содержания К в катализаторе (рис. 102). Доля этих углеводородов в синтетической нефти, полученных в присутствии катализаторов на основе цеолита В, снижалась с 58–67 до 41–43 % при увеличении скорости газа с 1000 до 4000 ч^{-1} , а на основе цеолита А — с 84–91 до

73–81 %. Увеличение доли К в цеолите с 0 до 6,8 мас.% привело к повышению доли н-парафинов в синтетической нефти с 58 до 91 % при 1000 ч^{-1} и с 43 до 81 % — при 4000 ч^{-1} .

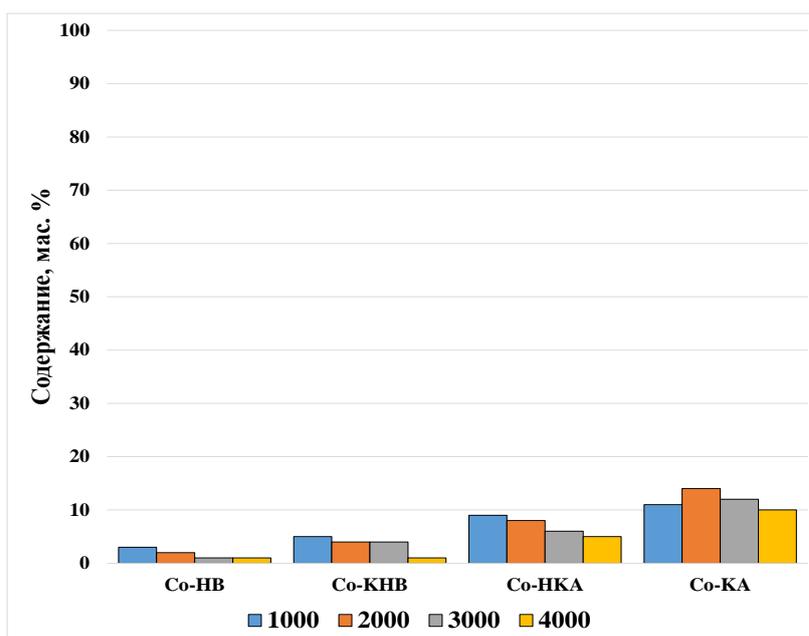


Рисунок 100. Зависимость содержания фракции C_{19+} от объемной скорости синтез-газа

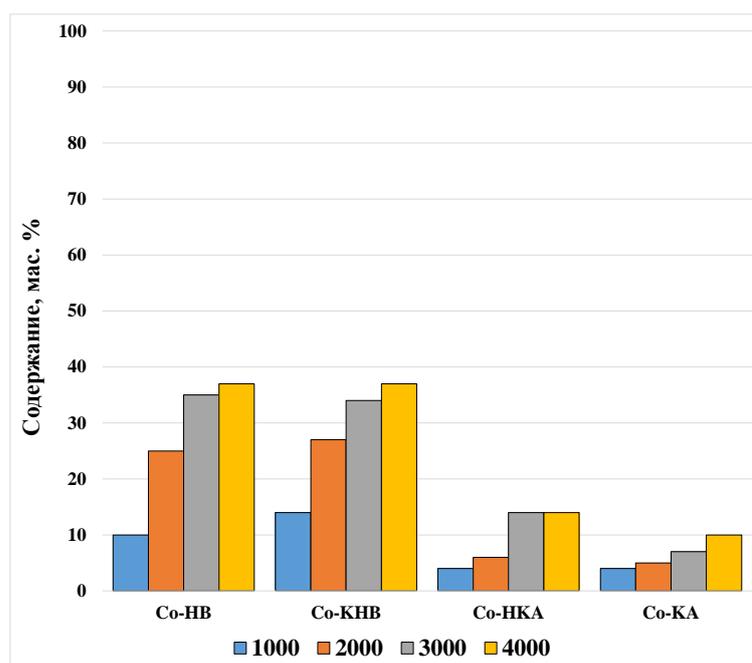


Рисунок 101. Зависимость содержания олефинов от объемной скорости синтез-газа

Доля изопарафинов в углеводородах C_{5+} зависела от скорости синтез-газа (рис. 103). Однако определялась эта зависимость составом катализатора. Так, присутствии катализатора Co-NB содержание изопарафинов в синтетической нефти снижалось с 32% при 1000 ч^{-1} до 20 % при 4000 ч^{-1} , Co-KNB и Co-NKA — не зависело от скорости газа, составляя ~20 и ~12 % соответственно, а Co-KA — увеличивалось с 5 % при 1000 ч^{-1} до 9 % при 4000 ч^{-1} . В присутствии

катализаторов на основе цеолита типа В образовывалась синтетическая нефть, содержащая 18–32 % изопарафинов, а типа А — 5–14 %. Увеличение доли К в цеолите с 0 до 6,8 мас. % привело к снижению доли изопарафинов в синтетической нефти с 32 до 5 % при 1000 ч⁻¹ и с 20 до 9 % — при 4000 ч⁻¹.

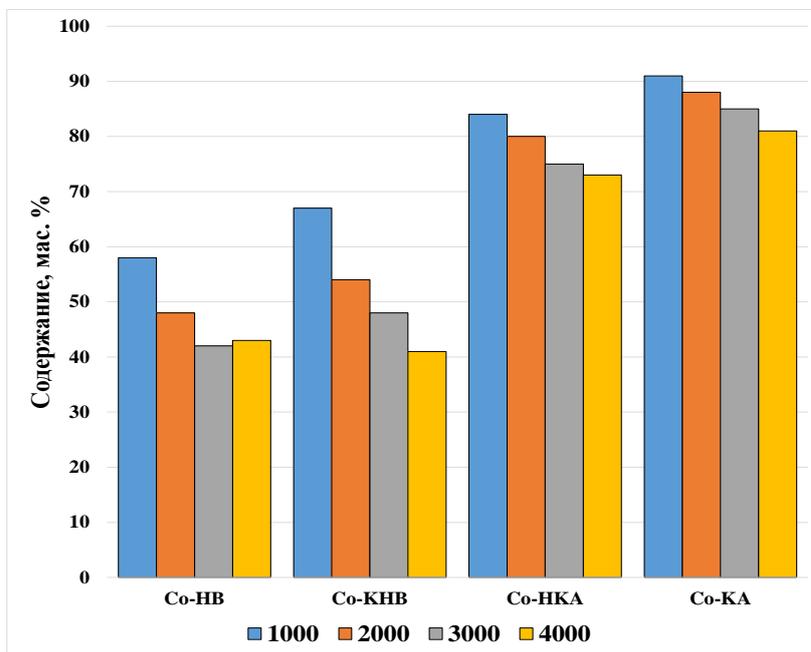


Рисунок 102. Зависимость содержания n-парафинов от объемной скорости синтез-газа

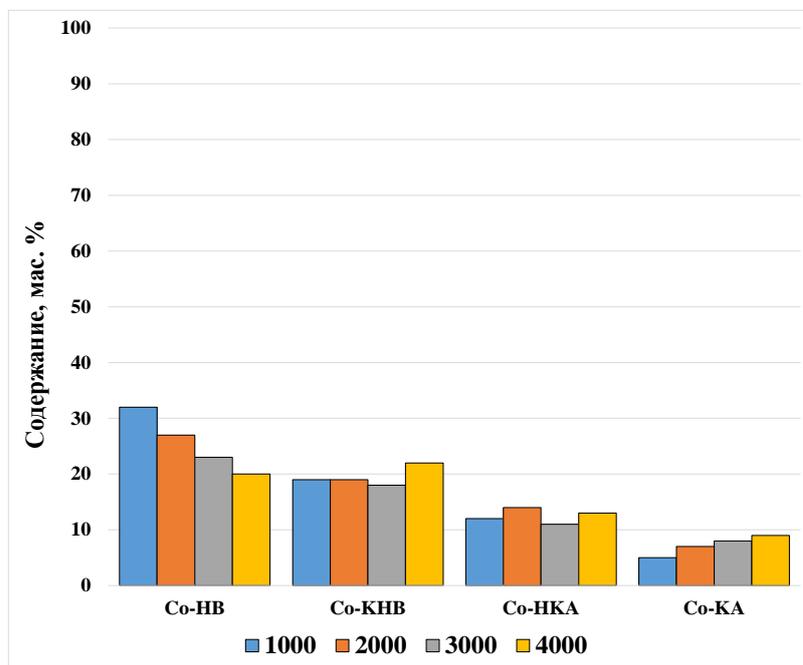


Рисунок 103. Зависимость содержания изопарафинов от объемной скорости синтез-газа

Таким образом, фракционный состав углеводородов C₅₊ зависел главным образом от содержания К в цеолите, на основе которого был приготовлен катализатор. Групповой состав

углеводородов C_{5+} зависел от типа цеолита, особенно это заметно по содержанию олефинов C_{5+} , которое увеличивалось минимум в 3,5 раза при замене цеолита А на В.

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

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

Увеличение содержания К в цеолитах, на основе которых были приготовлены катализаторы, привело к снижению содержания фракции C_5-C_{10} в синтетической нефти. Ее групповой состав зависел в первую очередь от типа цеолита. Однако при катионировании цеолита НВ групповой состав углеводородов C_5-C_{10} изменился незначительно, а частичное декатионирование цеолита КА привело к увеличению доли фракции C_5-C_{10} за счет изопарафинов — в 1,4 раза. Таким образом, для получения компонентов бензинового топлива больше подходят катализаторы на основе цеолитов в Н-форме, поскольку в их присутствии образуется синтетическая нефть с большим содержанием углеводородов C_5-C_{10} .

Таблица 24 Состав продуктов СФТ, образовавшихся в присутствии катализаторов на основе цеолитов, отличающихся содержанием К (мас. %)

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

Содержание фракции $C_{11}-C_{18}$ в углеводородах C_{5+} увеличивалось при повышении доли К в цеолите. Групповой состав этой фракции зависел от типа цеолита, входящего в состав

катализатора, и содержания в нем К. Так, катионирование цеолита НВ привело к увеличению доли углеводородов $C_{11}-C_{18}$ за счет олефинов — в 2,7 раза (табл. 24). Декатионирование цеолита КА привело к снижению содержания фракции $C_{11}-C_{18}$ в 1,3 раза. Однако стоит отметить, что при этом в 1,5 раза увеличилась доля изопарафинов, понижающих температуру помутнения. Таким образом, катализаторы на основе цеолита КА, в том числе частично декатионированного, могут быть использованы для получения компонентов дизельного топлива.

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

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

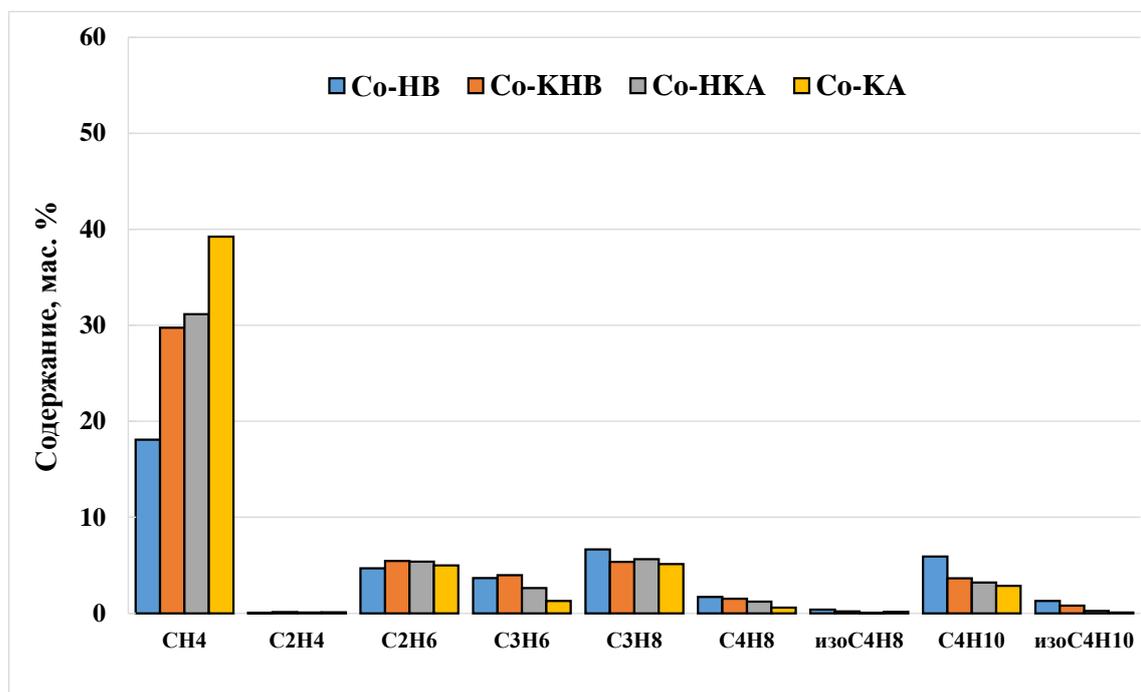


Рис. 104. Состав продуктов синтеза Фишера–Тропша

Как известно [46], образование углеводородов C_2-C_4 может протекать как на металлсодержащих активных центрах катализатора по основным реакциям СФТ, так и в результате вторичных превращений углеводородов на кислотных центрах цеолита. При этом

заниженное (как правило) содержание этилена в продуктах синтеза может быть объяснено его реадсорбцией на Со-содержащих центрах с последующим участием в росте углеводородной цепи или гидрировании до этана [37–39, 53, 345].

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

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

3.4 Влияние типа и формы цеолита на механизм превращения синтетической нефти

Основные закономерности, в соответствии с которыми протекают превращения углеводородов, образовавшихся на активных кобальт-содержащих центрах, на цеолитах в Н- и катионных формах, были изучены в присутствии порошкообразных цеолитов СаА, NaX, HY30 и HB по методике, описанной в Главе 2.8. Эксперименты проводили при 250 °С и объемной скорости инертного газа 2000 ч⁻¹. В качестве сырья использовали синтетическую нефть следующего состава: 6 % олефинов, 82 % n-парафины, 11 % изопарафинов; 53 % C_5-C_{10} , 37 % $C_{11}-C_{18}$ и 10 % C_{19+} .

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

Из данных, представленных на рисунке 105, хорошо видно, что в присутствии цеолитов СаА и NaX образуется меньше олефинов C_2-C_4 , что подтверждает сделанное ранее предположение о большем вкладе мономолекулярного механизма вторичных превращений углеводородов в присутствии катионных форм цеолитов. Стоит отметить, что в присутствии цеолита в натриевой форме в продуктах реакции были обнаружены следы метана. Высокое содержание олефинов C_2-C_4 в продуктах, образующееся на высококремнеземных цеолитах Y и В, говорит о том, что вторичные превращения углеводородов на них протекают преимущественно по бимолекулярному механизму.

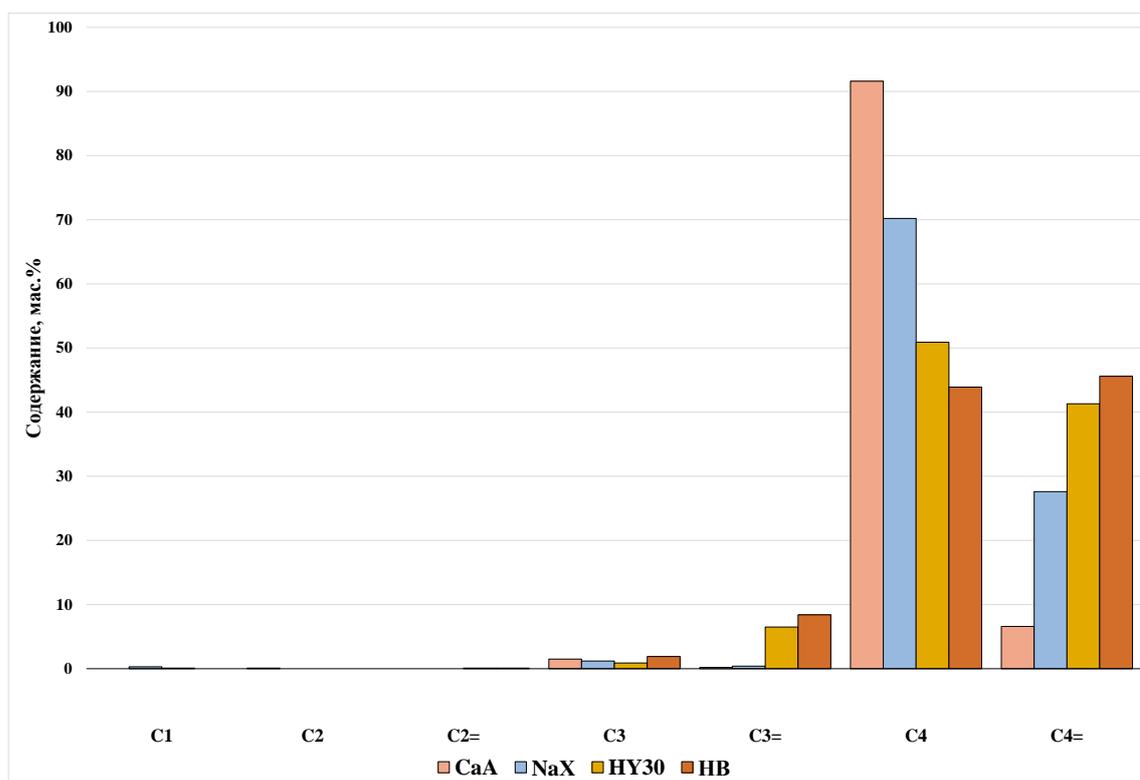


Рисунок 105. Состав газообразных продуктов превращения синтетической нефти

На рисунке 106 представлено изменение фракционного состава синтетической нефти, рассчитанное как разница в содержании соответствующих фракций до и после ее контакта с цеолитом. Хорошо видно, что в присутствии цеолитов в катионной форме вне зависимости от типа цеолита и катиона, содержание фракции C_5-C_{10} в синтетической нефти снижалось за счет увеличения доли углеводородов $C_{11}-C_{18}$ и C_{19+} . В присутствии цеолита CaA количество фракции C_5-C_{10} снижалось наиболее существенно, при этом образовывалось наибольшее количество высокомолекулярных углеводородов C_{19+} . В присутствии цеолита HY30 углеводороды фракции C_5-C_{10} подвергались олигомеризации с образованием в основном углеводородов $C_{11}-C_{18}$, количество которых увеличивалось наиболее значительно. При этом содержание C_{19+} в получаемой в присутствии HY30 смеси углеводородов было заметно ниже, чем в присутствии катионированных цеолитов. Состав жидких углеводородов, полученный в присутствии цеолита HB, существенно отличался от полученного в присутствии CaA, NaX и HY30. Так, в его присутствии прирост фракции $C_{11}-C_{18}$ был за счет крекинга высокомолекулярных углеводородов, при этом также образовывались углеводороды C_5-C_{10} .

Изменения в групповом составе синтетической нефти, наблюдаемые при 250°C , также зависели от типа и формы цеолита (рис. 107). В присутствии катионных форм цеолитов олефины подвергались гидрированию и изомеризации. H-формы цеолитов были более активны

в изомеризации, что наиболее заметно по изменению группового состава синтетической нефти в результате контакта с цеолитом НВ: в его присутствии и олефины и н-парафины расходовались на образование изопарафинов.

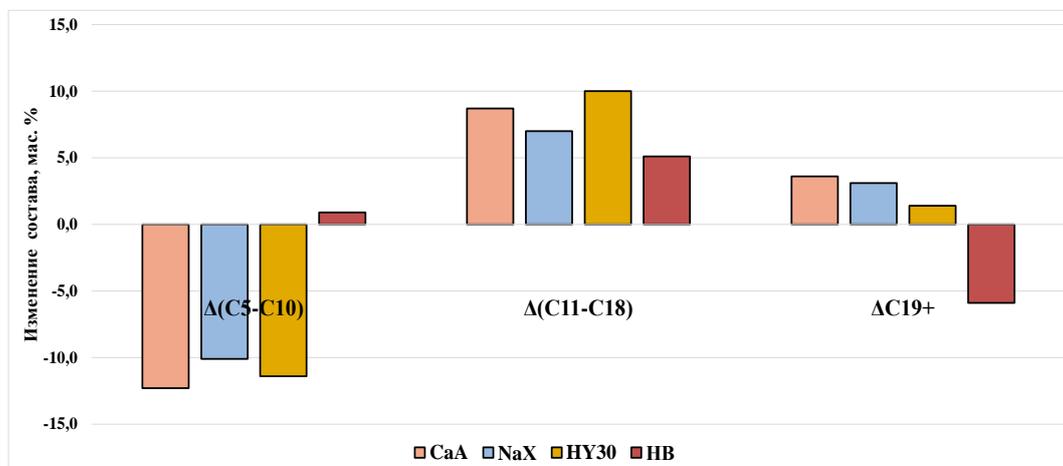


Рисунок 106. Изменение фракционного состава синтетической нефти

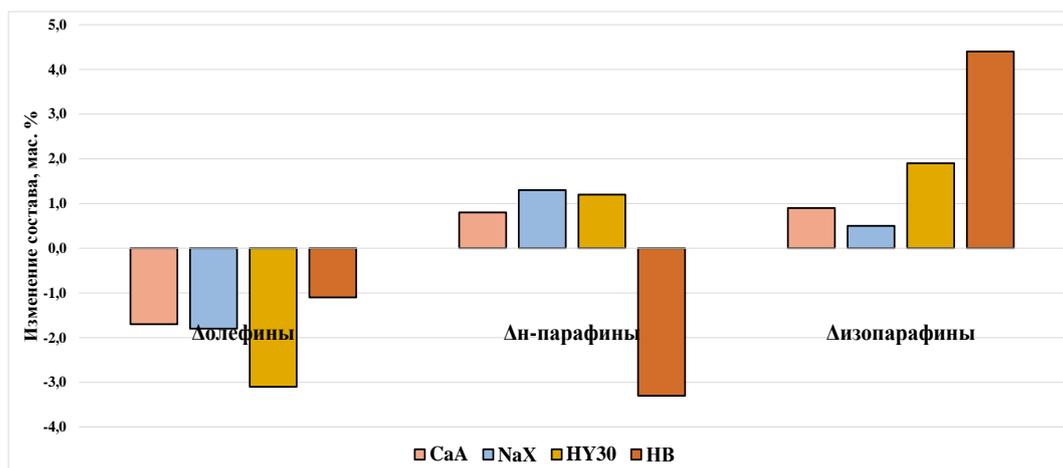


Рисунок 107. Изменение группового состава синтетической нефти

Таким образом, процессы крекинга и изомеризации углеводородов C_{5+} протекают в условиях синтеза Фишера–Тропша в присутствии всех исследованных цеолитов независимо от типа и формы. В соответствии с литературными данными наиболее активны в этих процессах цеолиты в Н-формах [150, 174–176, 271]. Однако процесс олигомеризации, по-видимому, более активно протекает в присутствии катионных форм цеолитов. В присутствии этих же цеолитов менее активно протекает реакция крекинга, поскольку на поверхности катализатора на основе катионной формы цеолита площадь контакта между катализатором и высокомолекулярными углеводородами очень низкая, что снижает вероятность протекания крекинга (Глава 3.1.4, Рис. 58). Следовательно, для селективного получения компонентов дизельного топлива в составе кобальтового катализатора СФТ необходимо наличие цеолитов, катионированных щелочными или щелочноземельными металлами.

3.5 Сравнительный анализ синтетической и минеральной нефти

Исторические первой можно считать легкую синтетическую нефть, полученную компанией Sasol. Синтез Фишера–Тропша, реализованный в промышленности компанией Sasol, проводят на железных катализаторах при температуре 340 °С и давлении 3,5 МПа: так называемый высокотемпературный синтез Фишера–Тропша [1, 81, 88]. При этом образуется синтетическая нефть, содержащая до 40 % бензиновой фракции, которая характеризуется низким ОЧ, так как содержит в основном линейные углеводороды и не содержит ароматических и разветвленных углеводородов. Однако 20 % образующихся продуктов представляют пропилен и бутилен, которые могут быть направлены на олигомеризацию и изомеризацию для получения разветвленных продуктов и увеличения октанового числа бензина [52].

Высокое содержание линейных углеводородов и низкое — ароматики являются преимуществами для получения из СО и Н₂ компонентов дизельного топлива с высоким цетановым числом. Выход этих продуктов в традиционном СФТ составляет не более 20 %, а после гидропереработки восков увеличивается до 45–50 %, при этом они характеризуются цетановым числом около 70 [52, 69]. Для обеспечения необходимого качества дизельного топлива цетановое число должно составлять не менее 45, поэтому компоненты дизельного топлива, получаемые в СФТ, могут быть использованы для улучшения качеств этого топлива, полученного традиционным способом [72].

В таблице 25 приведен групповой состав полученных в настоящей работе фракций С₅–С₁₀, С₉–С₁₄ и С₁₁–С₁₈ и приблизительно соответствующих прямогонным фракциям. Эти продукты были синтезированы в присутствии композитных кобальтовых катализаторов.

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

В состав керосиновой фракции входит до 80 % парафинов нормального строения, а повышенное содержание изопарафинов улучшает низкотемпературные характеристики топлива. В состав дизельной фракции входит более 80 % n-парафинов, благодаря чему цетановое число достигает 77. По содержанию олефинов и изопарафинов такая синтетическая нефть удовлетворяет регламентируемым требованиям. Известно, что нормальные парафины и олефины воспламеняются легче, чем ароматические углеводороды [69], содержание которых в синтетической нефти не превышает 0,5 %. Температура застывания такого дизельного топлива выше, чем у минерального [71, 83].

В присутствии катализаторов на основе цеолитов в H-форме образуется до 85 % компонентов бензинового ряда, содержащие не менее 27 % разветвленных парафинов.

Олефины, содержание которых превышает требуемые значения, могут быть направлены на изомеризацию для увеличения октанового числа бензина.

Таблица 25. Сравнение группового состава углеводородов

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

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

² регламентируются эксплуатационными показателями

³ Важны для достижения ОЧ

⁴ регламентируются эксплуатационными показателями

⁵ регламентируются эксплуатационными показателями

⁶ регламентируются эксплуатационными показателями

⁷ регламентируются эксплуатационными показателями

⁸ регламентируются эксплуатационными показателями

4. Заключение

Синтетическая нефть (смесь углеводородов, выкипающая при температуре до 450 °С), полученная из СО и Н₂, является одним из альтернативных источников углеводородов, в частности, для производства высококачественных моторных топлив. Возможность варьировать состав такой нефти — актуальная задача, позволяющая снизить затраты на дополнительные операции по облагораживанию топливных фракций. Сочетание в катализаторе СФТ свойств активного металла и цеолита является одним из способов решения этой задачи. В данной работе впервые показано, что введение в состав кобальтовых катализаторов СФТ цеолитов в катионной форме позволяет получать синтетическую нефть, обогащенную углеводородами керосиновой и дизельной фракций, из СО и Н₂ без дополнительной высокотемпературной обработки водородом. При этом расчетное цетановое число фракции С₁₁–С₁₈ достигает 77, а температура ее помутнения (застывания) — –60°С. По количеству олефинов и изопарафинов синтетическая нефть, полученная в присутствии катализаторов на основе катионных форм цеолитов, удовлетворяет регламентируемым требованиям. Нормальные парафины и олефины воспламеняются легче, чем ароматические углеводороды [69], содержание которых в синтетической нефти, полученной в присутствии цеолитсодержащих кобальтовых катализаторов, не превышает 0,5 %. Кроме того, углеводороды с числом атомов углерода в цепи выше 28 в такой синтетической нефти практически отсутствуют.

Установлено, что все катализаторы, содержащие катионированные цеолиты, активны в получении синтетической нефти из СО и Н₂ без необходимости применять гидрокрекинг и другие методы высокотемпературной обработки.

Сравнительный анализ показал, что свойства катализаторов на основе катионированных цеолитов зависят от способа введения активного металла: пропиточный катализатор на основе СаА был наиболее производительным при высоких нагрузках по синтез-газу благодаря тесному контакту между металлическими и цеолитными активными центрами. Однако состав синтетической нефти в меньшей степени зависел от этого расстояния и определялся в основном свойствами цеолитного компонента. Следует отметить, что при сравнимой активности и производительности оптимальная температура синтеза была выше у катализаторов смешения, что могло снизить роль расстояния между активными центрами при вторичных превращениях углеводородов СФТ.

Установлено, что изменения в составе синтетической нефти происходят за счет вторичных превращений углеводородов СФТ на цеолитных центрах, протекающих в присутствии катионных форм цеолитов преимущественно по мономолекулярному механизму. Такой механизм предполагает увеличение выхода метана и насыщенных углеводородов, что и

наблюдается в присутствии катионированных цеолитов независимо от способа введения активного металла.

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

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

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

Вода является неотъемлемым продуктом синтеза Фишера–Тропша, поэтому необходимо учитывать ее роль в процессах, протекающих на поверхности катализатора, особенно в синтезе на кобальтовых катализаторах, которые малоактивны в реакции конверсии СО водяным паром, что приводит к накоплению воды в реакционной зоне. Это может способствовать улучшению транспорта реагентов и продуктов внутри частиц катализатора, а также положительно влиять на кинетику реакции: например, снижать энергетический барьер диссоциации СО. Однако наличие воды в реакционной зоне приводит к снижению срока службы катализаторов в результате образования неактивных оксидов кобальта или невосстанавливаемых соединений металл–носитель. Даже частичное удаление воды из реакционной зоны может увеличить срок службы катализатора СФТ, т.к. при низких парциальных давлениях влияние воды менее значимо. Помимо технологических решений проблемы избыточного парциального давления паров воды в реакторе, например, с помощью конденсационной ловушки или рецикла по

отходящему газу, возможно решение этой проблемы другими способами, например, химическим модифицированием поверхности катализатора.

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

В результате сравнительного анализа состава углеводородов, образовавшихся в присутствии Н- и катионной форм цеолитов, было установлено, что немаловажную роль в катализе на кобальтовых цеолит-содержащих катализаторах играет конкурентная адсорбция углеводородов и воды на их поверхности. С помощью электронной микроскопии было показано, что форма конгломератов, образованных высокомолекулярными углеводородами на поверхности катализаторов на основе Н- и катионной форм цеолитов, значительно отличается: небольшие кластеры неправильной формы, равномерно распределенные по поверхности катализатора, в первом случае и сферы, имеющие минимальный контакт с поверхностью катализатора, — во втором. Предполагается, что именно это отличие объясняет устойчивость теплопроводящего компонента катализатора, содержащего Н-форму цеолита, к окислению водой в условиях синтеза.

5. Выводы

1. Установлено, что гранулированные кобальтовые катализаторы, содержащие цеолиты в катионных формах, позволяют получать из СО и Н₂ в одну стадию синтетическую нефть с температурой конца кипения до 360°С.
2. Впервые показано, что использование цеолитов, катионированных щелочными и щелочноземельными металлами, позволяет получать СЖУ, содержащие более 40 % фракции С₁₁–С₁₈, пригодной для получения высококачественного дизельного топлива.
3. Показано, что степень катионирования цеолита влияет на основные характеристики процесса и состав синтетической нефти.
4. Подтверждено, что вторичные превращения углеводородов в присутствии композитных кобальтовых катализаторов на основе цеолитов, катионированных щелочными и щелочноземельными металлами, протекают преимущественно по мономолекулярно му механизму.
5. Впервые показано, что конкурентная адсорбция воды и углеводородов на поверхности кобальтового цеолит-содержащего катализатора оказывает влияние на его каталитические свойства в синтезе Фишера–Тропша и на состав синтетической нефти.
6. Показана и обоснована возможность избежать негативного действия воды — продукта синтеза Фишера–Тропша — на теплопроводящий компонент композитного кобальтового катализатора (металлический алюминий).
7. Впервые показано, что введение цеолита в композитный кобальтовый катализатор позволяет изменить природу межфазной поверхности катализатор–продукты, что может быть использовано как способ контроля воздействия воды синтеза Фишера–Тропша на активную каталитическую поверхность.

Список литературы

1. Steynberg, A.P. Fischer–Tropsch Technology / A.P. Steynberg, M.E. Dry Elsevier Science & Technology. **2004**. — 722 p.
2. Ermolaev, I.S. Efficiency of Gas-to-Liquids Technology with Different Synthesis Gas Production Methods / I.S. Ermolaev, V.S. Ermolaev, V.Z. Modkovich // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. — **2014**. — Vol. 53. — P. 2758–2763.
3. Лapidус А.Л. Каталитический синтез изоалканов и ароматических углеводородов из CO и H₂ / А.Л. Лapidус, А.Ю. Крылова // *Успехи химии*. — **1998**. — Т. 67. — С. 1032–1043.
4. Хенрици–Оливэ Г. Химия каталитического гидрирования CO / Г. Хенрици–Оливэ, С. Оливэ — М.: Мир. **1987**. — 248 с.
5. Фальбе Ю.М. Химические вещества из угля/ Ю.М. Фальбе, пер. с нем. под ред. И.В. Калечица — М.: Химия. **1980**. — 616 с.
6. Сторч Г. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода / Г. Сторч, Н. Голамбик, Р. Андерсон, пер. англ. под ред. А.Н. Башкирова — М.: Издательство иностранной литературы. **1954**. — 516 с.
7. Bianchi E. Heat transfer properties of metal foam supports for structured catalysts: Wall heat transfer coefficient / E. Bianchi, T. Heidig, C.G. Visconti, G. Groppi, H. Freund, E. Tronconi // *Catalysis Today*. — **2013**. — Vol. 216. — P. 121–134.
8. Merino D. Effect of the thermal conductivity and catalytic layer thickness on the Fischer-Tropsch synthesis selectivity using structured catalysts / D. Merino, O. Sanz, M. Montes // *Chemical Engineering Journal*. — **2017**. — Vol. 327. — P. 1033–1042.
9. Emmett P.H. CATALYSIS. VOLUME IV: Hydrocarbon Synthesis, Hydrogenation and Cyclization / P.H. Emmett — N.Y.: Reynold Publ. Corp. **1956**. — 570 p.
10. Maitlis P.M. Greener Fischer–Tropsch Processes / Ed. P.M. Maitlis, Ed. A. Klerk — Weinheim: Wiley–VCH. **2013**. — 390 p.
11. Granda Valdes M. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry / M. Granda Valdes, A.I. Perez-Cordoves, M.E. Diaz-Garcia // *Trends in Analytical Chemistry*. — **2006**. — Vol. 25. — P. 24–30.
12. Lee V.H. Multiple reaction states in CO hydrogenation on alumina-supported cobalt catalysts / V.H. Lee, C.H. Bartholomew // *Journal of Catalysis*. — **1989**. — Vol. 120. — № 1. — P. 256–271.
13. Lapidus A. Hydrocarbon synthesis from carbon monoxide and hydrogen on impregnated cobalt catalysts II: Activity of 10% Co/Al₂O₃ and 10% Co/SiO₂ catalysts in Fischer–Tropsch synthesis / A.

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

14. Лapidус А.Л. Влияние предварительной термообработки на физико-химические свойства катализатора 10 % Co/Al₂O₃ и его поведение в синтезе углеводородов из CO и H₂ / А.Л. Лapidус // *Известия АН СССР. Серия химия*. — **1991**. — Т. 11. — С. 2681.

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

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

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

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

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

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

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

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

23. Corral Valero M. Cobalt Catalyzed Fischer–Tropsch Synthesis: Perspectives Opened by First Principles Calculations / M. Corral Valero, P. Raybaud // *Catalysis Letters*. — **2013**. — Vol. 143. — P. 1–17.

24. Van Santen R.A. Mechanistic Issues in Fischer-Tropsch Catalysis; Chapter 3 / R.A. Van Santen, I.M. Ciobîcă, E. Van Steen, M.M. Ghouri // *Advances in Catalysis*. — **2011**. — Vol. 54. — P. 127–187.

25. Кайм В. Катализ в C1-химии / Пер. с англ. В. Кайм, под ред. И.И. Моисеева — Л.: Химия. **1987**. — 296 с.

- 26.** Kummer J.T. Some Mechanism Studies on the Fischer-Tropsch Synthesis Using C₁₄ / J.T. Kummer, T.W. DeWitt, P.H. Emmett // *Journal of American Chemical Society*. — **1948**. — Vol. 70. — № 11. — P. 3632–3643.
- 27.** Pichler H. Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂ / H. Pichler, H. Schulz // *Chemie Ingenieur Technik*. — **1970**. — Vol. 42. — P. 1162–1174.
- 28.** Zhuo M. Density Functional Theory Study of the CO Insertion Mechanism for Fischer–Tropsch Synthesis over Co Catalysts / M. Zhuo, K.F. Tan, A. Borgna, M. Saeys // *Journal of Physical Chemistry C*. — **2009**. — Vol. 113. — P. 8357–8365.
- 29.** Storsæter S. Microkinetic modelling of the formation of C₁ and C₂ products in the Fischer–Tropsch synthesis over cobalt catalysts / S. Storsæter, D. Chen, A. Holmen // *Surface Science*. — **2006**. — Vol. 600. — № 10. — P. 2051–2063.
- 30.** Shustorovich E. The UBI-QEP method: A practical theoretical approach to understanding chemistry on transition metal surfaces / Shustorovich E., Sellers H. // *Surface Science Reports*. — **1998**. — Vol. 31. — P. 1-119.
- 31.** Schweicher J. Hydrocarbon Chain Lengthening in Catalytic CO Hydrogenation: Evidence for a CO-Insertion Mechanism / J. Schweicher, A. Bundhoo, N. Kruse // *Journal of American Chemical Society*. — **2012**. — Vol. 134. — P. 16135–16138.
- 32.** Anfray J. Development of a complete kinetic model for the Fischer–Tropsch synthesis over Co/Al₂O₃ catalysts / Anfray J., Bremaud M., Fongarland P., Khodakov A., Jallais S., Schweich D. // *Chemical Engineering Science*. — **2007**. — Vol. 62.- P. 5353–5356.
- 33.** Visconti C.G. Detailed Kinetics of the Fischer–Tropsch Synthesis on Cobalt Catalysts Based on H-Assisted CO Activation / C.G. Visconti, E. Tronconi, L. Lietti, R. Zennaro, P. Forzatti // *Topics in Catalysis*. — **2011**. — Vol. 54. — P. 786–800.
- 34.** Kwack S.H. Reaction modeling on the phosphorous-treated Ru/Co/Zr/SiO₂ Fischer–Tropsch catalyst with the estimation of kinetic parameters and hydrocarbon distribution / S.H. Kwack, J.W. Bae, M.-J. Park, S.-M. Kim, K.-S. Ha, K.-W. Jun // *Fuel*. — **2011**. — Vol. 90. — P. 1383–1394.
- 35.** Fontenelle Jr. A.B. Comprehensive Polymerization Model for Fischer–Tropsch Synthesis / Jr.A.B. Fontenelle, F.A.N. Fernandes // *Chemical Engineering Technology*. — **2011**. — Vol. 34. — № 6. — P. 963–971.
- 36.** Kuipers E.W. Chain Length Dependence of α -Olefin Readsorption in Fischer-Tropsch Synthesis / E.W. Kuipers, I.H. Vinkenburg, H. Oosterbeek // *Journal of Catalysis*. — **1995**. — Vol. 152. — P. 137–146.

- 37.** Лapidус А.Л. Влияние добавок этилена к синтез-газу на процесс получения углеводородов в присутствии кобальтовых катализаторов / А.Л. Лapidус, А.Ю. Крылова, Л.В. Синева, Я.В. Дурандина // *Химия твердого топлива*. — 1996. — Т. 1. — С. 67–73.
- 38.** Лapidус А.Л. Синтезы углеводородов на основе этиленсодержащих газов / А.Л. Лapidус, А.Ю. Крылова, Л.В. Синева, Я.В. Дурандина // *Химия твердого топлива*. — 1998. — Т. 3. — С. 39–52.
- 39.** Лapidус А.Л. Влияние природы носителя Со-катализатора на синтез углеводородов из СО, Н₂ и С₂Н₄ / А.Л. Лapidус, А.Ю. Крылова, Я.В. Михайлова, А.Б. Ерофеев, Л.В. Синева // *Химия твердого топлива*. — 2011. — Т. 2 стр. 3–12.
- 40.** Hall W.K. Mechanism studies of the Fischer–Tropsch synthesis: the incorporation of radioactive ethylene, propionaldehyde and propanol / W.K. Hall, R.J. Kokes, P.H. Emmett // *Journal of the American Chemical Society*. — 1960. — Vol. 82. — № 5. — P. 1027–1037.
- 41.** Schulz H. Erdoel und Kohle Erdgas / H. Schulz, B.R. Rao, M. Elstner, E. Kohle // *Petrochemie*. — 1970. — Vol. 23. — P. 651.
- 42.** Iglesia E. The Importance of Olefin Readsorption and H₂/CO Reactant Ratio for Hydrocarbon Chain Growth on Ruthenium Catalysts / E. Iglesia, S.C. Reyer, R.J. Madon // *Journal of Catalysis*. — 1993. — Vol. 139. — P. 576–590.
- 43.** Iglesia E. Transport-enhanced α -olefin readsorption pathways in Ru-catalyzed hydrocarbon synthesis / E. Iglesia, S.C. Reyer, R.J. Madon // *Journal of Catalysis*. — 1991. — Vol. 129. — № 1. — P. 238–256.
- 44.** Tau L.M. Fischer-Tropsch synthesis: carbon-14 tracer study of alkene incorporation / L.M. Tau, H.A. Dabbagh, B.H. Davis // *Energy Fuels*. — 1990. — Vol. 4. — P. 94–99.
- 45.** Sage V. Use of probe molecules for Fischer–Tropsch mechanistic investigations: A short review / V. Sage, N. Burke // *Catalysis Today*. — 2011. — Vol. 178. — № 1. — P. 137–141.
- 46.** Лapidус А.Л. О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовых катализаторах / А.Л. Лapidус, А.Ю. Крылова // *Российский химический журнал*. — 2000. — Т. XLIV. — № 1. — С. 43–55.
- 47.** Henrici-Olive G. The Fischer-Tropsch synthesis: molecular weight distribution of primary products and reaction mechanism / G. Henrici-Olive, S. Olive // *Angewandte Chemie*. — 1976. — Vol. 15. — P. 136–141.
- 48.** Schulz G. V. The molecular weight distribution of oligomers / G. V. Schulz // *POLYMER*. — 1982— Vol. 23. — P. 497–498.

- 49.** Flory P.J. Molecular size distribution in linear condensation polymers / P.J. Flory // *Journal of American Chemical Society*. — **1936**. — Vol. 58. — P. 1877–1885.
- 50.** Anderson R.B. Fischer-Tropsch reaction mechanism involving stepwise growth of carbon chain / R.B. Anderson, R.A. Fridel, H.H. Storch // *Journal of Chemical Physics*. — **1951**. — Vol. 19. — P. 313–319.
- 51.** Allenger V.M. Simultaneous polymerization and oligomerization of acetylene on alumina and fluoridated alumina catalysts / V.M. Allenger, D.D. McLean, V. Ternan // *Journal of Catalysis*. — **1991**. — Vol. 131. — № 2. — P. 305–318.
- 52.** Dry M.E. Fischer–Tropsch Synthesis-Industrial / M.E. Dry, ed. by I.S. Horvath // *Encyclopedia of Catalysis*. — **2003**. — Vol. 3. — P. 347–403.
- 53.** Patzlaff J. Studies on product distributions of iron and cobalt catalyzed Fischer–Tropsch synthesis / J. Patzlaff, Y. Liu, C. Graffmann, J. Gaube // *Applied Catalysis A: General*. — **1999**. — Vol. 186. — P. 109–119.
- 54.** Patzlaff J. Interpretation and kinetic modeling of product distributions of cobalt catalyzed Fischer–Tropsch synthesis / J. Patzlaff, Y. Liu, C. Graffmann, J. Gaube // *Catalysis Today*. — **2002**. — Vol. 71. — P. 381–394.
- 55.** Tavakoli A. Application of Anderson–Schulz–Flory (ASF) equation in the product distribution of slurry phase FT synthesis with nanosized iron catalysts / A. Tavakoli, M. Sohrabi, A. Kargari // *Chemical Engineering Journal*. — **2008**. — Vol. 136. — P. 358–363.
- 56.** Puskas I. Comments about the causes of deviations from the Anderson–Schulz–Flory distribution of the Fischer–Tropsch reaction products / I. Puskas, R.S. Hurlbut // *Catalysis Today*. — **2003**. — Vol. 84. — P. 99–109.
- 57.** Zhan X. Assessment of internal diffusion limitation on Fischer–Tropsch product distribution / X. Zhan, B.H. Davis // *Applied Catalysis A: General*. — **2002**. — Vol. 236. — P. 149–161.
- 58.** Glebov L.S. The molecular weight distribution of the products of the Fischer-Tropsch synthesis / L.S. Glebov, G.A. Kliger // *Russian Chemical Reviews*. — **1994**. — Vol. 63 — № 2. — P. 185–195.
- 59.** R. Oukaci. Proceedings of the 9th Annual World XTL Summit. May 11, 2008. London, UK.
- 60.** Klerk A. Fischer–Tropsch refining: technology selection to match molecules / A. Klerk // *Green Chemistry*. — **2008**. — Vol. 10. — P. 1249–1279.
- 61.** Davis B.H. Overview of reactors for liquid phase Fischer–Tropsch synthesis / B.H. Davis // *Catalysis Today*. — **2002**. — Vol. 71. — P. 249–300.
- 62.** Dry M.E. Fischer-Tropsch synthesis over iron catalysts / M.E. Dry // *Catalysis Letters*. — **1990**. — Vol. 7. — № 1–4. — P. 241–252.

- 63.** Dry M.E. Fischer–Tropsch reactions and the environment / M.E. Dry // *Applied Catalysis A: General*. — **1999**. — Vol. 189. — № 2. — P. 185–190.
- 64.** Елисеев О.Л. Технологии "газ в жидкость" / О.Л. Елисеев // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. — **2008**. Т. LI. — С. 53–62.
- 65.** Gregor J.H. Fischer-Tropsch products as liquid fuels or chemicals / J.H. Gregor // *Catalysis Letters*. — **1990**. — Vol. 7. — № 1-4. — P. 317–322.
- 66.** Asalieva, E. Yu. Fischer–Tropsch synthesis on cobalt-based catalysts with different thermally conductive additives / E.Yu. Asalieva, K.O. Gryaznov, E.V. Kulchakovskaya, I.S. Ermolaev, L.V. Sineva, V.Z. Mordkovich // *Applied Catalysis A: General*. — **2015**. — Vol. 505. — P. 260–266.
- 67.** Пат. RU 2326101. Синтетическая нефть, способ ее получения, катализатор для этого способа и способ получения катализатора / Я.В. Михайлова, Л.В. Синева, В.З. Мордкович, М.Н. Михайлов — Заявл. 27.12.2006; опубл. 10.06.2008.
- 68.** Мещерин, И.В. Нефтегазохимия — ключ к освоению Арктики / Ф.Г. Жагфаров, А.Л. Лapidус, А.Б. Карпов, В.Ю. Василенко // *Нефтегазохимия*. — **2015**. — С.16–20.
- 69.** Капустин В.М. Технология переработки нефти. Часть первая. / В.М. Капустин, под. ред. О.А. Черткова — Москва: КолосС. **2012**. — 456 с.
- 70.** Брагинский О.Б. Нефтегазовый комплекс мира / О.Б. Брагинский — Москва: Нефть и газ. **2006**. — 590 с.
- 71.** Каган Д.Н. Разработка малостадийной технологии производства СЖТ на установках низкого давления / Д.Н. Каган, Э.Э. Шпильрайн, А.Л. Лapidус // *Газохимия*. — **2008**. — С. 50–58.
- 72.** Патент RU 2416626. Топливные композиции / Р.Х. Кларк, Дж.Н. Довнпорт, Ю.Я.Й. Лаурис — Заявл. 10.08.2006; опубл. 20.04.2011.
- 73.** Савостьянов А.П. Разработка основных технологических решений для опытно-промышленной установки получения синтетических углеводородов из природного газа / А.П. Савостьянов, Г.Б. Нарочный, Р.Е. Яковленко, А.В. Астахов, Н.Д. Земляков, А.А. Меркин, А.А. Комаров // *Катализ в промышленности*. — **2014**. — Т. 3. — С. 43–48.
- 74.** Брагинский О.Б. Цены на нефть: история, прогноз, влияние на экономику / О.Б. Брагинский // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. — **2008**. — Т. LI. — № 6. — С. 25-36.
- 75.** Fahim M.A. Fundamentals of Petroleum Refining / M.A. Fahim, T. Al-Sahha, A. Elkilani — New York: Elsevier. **2010**. — 516 p.

- 76.** Gill S.S. Combustion characteristics and emissions of Fischer–Tropsch diesel fuels in IC engines / S.S. Gill, A. Tsolakis, K.D. Dearn, J. Rodríguez-Fernández // *Progress in Energy and Combustion Science*. — **2011**. — Vol. 37. — № 4. — P. 503–523.
- 77.** Abu-Jrai A. Effect of Gas-to-Liquid Diesel Fuels on Combustion Characteristics, Engine Emissions, and Exhaust Gas Fuel Reforming. Comparative Study / A. Abu-Jrai, A. Tsolakis, K. Theinnoi, R. Cracknell, A. Megaritis, M. L. Wyszynski, S.E. Golunski // *Energy & Fuels*. — **2006**. — Vol. 20. — P. 2377–2384.
- 78.** Yongcheng H. Study on the performance and emissions of a compression ignition engine fuelled with Fischer–Tropsch diesel fuel / H. Yongcheng, Z. Longbao, W. Shangxue, L. Shenghua // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering* — **2006**. — Vol. 220. — P. 872–835.
- 79.** Wu T. Physical and Chemical Properties of GTL-Diesel Fuel Blends and Their Effects on Performance and Emissions of a Multicylinder DI Compression Ignition Engine / T. Wu, Z. Huang, W-G. Zhang, J-H. Fang, Q. Yin // *Energy & Fuels*. — **2007**. — Vol. 21. — P. 1908–1914.
- 80.** Sajjad H. Engine combustion, performance and emission characteristics of gas to liquid (GTL) fuels and its blends with diesel and bio-diesel / H. Sajjad, H.H. Masjuki, M. Varman, M.A. Kalam, M.I. Arbab, S. Imtenan, S.M. Ashrafur Rahman // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. — **2014**. — Vol. 30. — P. 961–986.
- 81.** Steynberg A.P. High temperature Fischer–Tropsch synthesis in commercial practice / A.P. Steynberg, R.L. Espinoza, B. Jager, A.C. Vosloo // *Applied Catalysis A: General*. — **1999**. — Vol. 186. — P. 41–54.
- 82.** Huang Y. Feasibility analysis of high–low temperature Fischer–Tropsch synthesis integration in olefin production / Y. Huang, Q. Chu, Q. Yi, W-Y. Li, K. Xie, Q-W. Sun, J. Feng // *Chemical Engineering Research and Design*. — **2017**. In Press.
- 83.** Хасин А.А. Обзор известных технологий получения синтетических жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша / А.А. Хасин // *Газохимия*. — **2008**. — С. 38–48.
- 84.** Leckel D. Hydroprocessing Euro 4-Type Diesel from High-Temperature Fischer-Tropsch Vacuum Gas Oils / D. Leckel // *Energy & Fuels*. — **2009**. — Vol. 23. — P. 38–45.
- 85.** Zhou P.-L. Design of a stable, selective catalyst for CO hydrogenation: Osmium in basic Y Zeolite / P.-L. Zhou, S.D. Maloney, B.C. Gates // *Journal of Catalysis*. — **1991**. — Vol. 129. — P. 315–329.

- 86.** Kawi S. Iridium Clusters in NaX Zeolite Cages: Synthesis, Characterization, and Selective Catalysis of CO Hydrogenation / S. Kawi, J.R. Chang, B.C. Gates // *Journal of Catalysis*. — **1993**. — Vol. 142. — P. 585–601.
- 87.** Aydin C. A “Smart” Catalyst: Sinter-Resistant Supported Iridium Clusters Visualized with Electron Microscopy / C. Aydin, J. Lu, N.D. Browning, B.C. Gates // *Angewandte Chemie*. — **2012**. — Vol. 51. — P. 5929–5934.
- 88.** Davis B.H. Fischer–Tropsch Synthesis: Comparison of Performances of Iron and Cobalt Catalysts / B.H. Davis // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — **2007**. — Vol. 46. — № 26. — P. 8938–8945.
- 89.** Сливинский Е.В. Синтез Фишера-Тропша: Современное состояние и принципы создания катализаторов (обзор) / Е.В. Сливинский // *Нефтехимия*. — **1998**. — Т. 38. — № 4. — С. 243–268.
- 90.** Лapidус А.Л. Синтез углеводородов из СО и Н₂ в присутствии Со-катализаторов, содержащих оксид алюминия / А.Л. Лapidус, А.Ю. Крылова, П.М. Капур // *Известия: Серия химическая*. — **1992**. — Т. 618. — № 13.8. — С. 60.
- 91.** Лепский В.Н. Синтез углеводородов из СО и Н₂ на Со-катализаторах на основе алюминийсодержащих носителей / В.Н. Лепских — Диссертация на соискание степени кандидата хим. наук. **2003**. — 152 с.
- 92.** Танабе К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе — М: Мир. **1973**. — 183 с.
- 93.** US Patent № 4801573 Catalyst for production of hydrocarbons / S. Eri, S.G. Goodwin, G. Marcelin, T. Riis — **1989**.
- 94.** Rytter E. On the selectivity to higher hydrocarbons in Co-based Fischer–Tropsch synthesis / E. Rytter, N.E. Tsakoumis, A. Holmen // *Catalysis Today*. — **2016**. — Vol. 261. — P. 3–16.
- 95.** Borg Ø. Effect of biomass-derived synthesis gas impurity elements on cobalt Fischer–Tropsch catalyst performance including in situ sulphur and nitrogen addition / Ø. Borg, N. Hammer, B.C. Enger, R. Myrstad, O.A. Lindvag, S. Eri, T.H. Skagseth, E. Rytter // *Journal of Catalysis*. — **2011**. — Vol. 279. — № 1. — P. 163–173.
- 96.** Balonek C.M. Effect of Alkali Metal Impurities on Co–Re Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis from Biomass-Derived Syngas / C.M. Balonek, A.H. Lillebo, S. Rane, E. Rytter, L.D. Schmidt, A. Holmen // *Catalysis Letters*. — **2010**. — Vol. 138. — № 1–2. — P. 8–13.
- 97.** Nakanishi M. Effects of preparation method on the properties of cobalt supported β -zeolite catalysts for Fischer-Tropsch synthesis / M. Nakanishi, Md.A. Uddin, Y. Kato, Y. Nishina, A.M. Hapipi // *Catalysis Today*. — **2017**. — Vol. 291 — № 1. — P. 124–132.

- 98.** EU Patent № 0589692 Method of activation of hydrocarbon synthesis catalyst / W.N. Mitchell — Appl. 23.09.1993. — Pub. 30.03.1994.
- 99.** US Patent № 6475943 Catalyst Activation Process / A. Hoek, J.H. Moors — Pub. 05.11.2002.
- 100.** US Patent № 7511080 Process for the activation of a catalyst comprising a cobalt compound and a support / M.L.H. Green, T. Xiao – Pub. 31.03.2009.
- 101.** US Patent № 7001928 Slurry activation of Fischer-Tropsch catalyst with carbon monoxide co-feed / A.P. Raje – Pub. 21.02.2006.
- 102.** РФ Патент № 2367521 Катализаторы с высоким содержанием кобальта и высокой площадью поверхности кобальта, их получение и применение / К.М. Лок, Дж. Вест — 2009.
- 103.** Shi L. Citric acid assisted one-step synthesis of highly dispersed metallic Co/SiO₂ without further reduction: As-prepared Co/SiO₂ catalysts for Fischer–Tropsch synthesis / L. Shi, Ch. Zeng, Q. Lin, P. Lu, W. Niu, N. Tsubaki // *Catalysis Today*. – 2014. – Vol. 228. – P. 206–211.
- 104.** Oukaci R. Comparison of patented Co F–T catalysts using fixed-bed and slurry bubble column reactors / R. Oukaci, A.H. Singleton, J.G. Goodwin // *Applied Catalysis A: General*. — 1999. — Vol. 186. — P. 129–144.
- 105.** Reuel R.C. Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt / R.C. Reuel, C.H. Bartholomew // *Journal of Catalysis*. — 1984. — Vol. 85. — P. 78–88.
- 106.** Lisitsyn A.S. Properties of catalysts prepared by pyrolysis of Co₂(CO) on silica containing surface Ti ions / A.S. Lisitsyn, A.V. Golovin, V.L. Kuznetsov, Y.I. Yermakov // *Journal of catalysis*. — 1985. — Vol. 95. — № 1. — P. 527-538.
- 107.** Iglesia E. Fischer-Tropsch Synthesis on Cobalt and Ruthenium. Metal Dispersion and Support Effects on Reaction Rate and Selectivity / E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato // *Journal of Catalysis*. — 1992. — Vol. 137. — P. 212–224.
- 108.** Iglesia E. Dispersion, support, and bimetallic effects in Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts / E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, G.H. Via // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — 1994. — Vol. 81. — P. 433–442.
- 109.** Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts / E. Iglesia // *Applied Catalysis A: General*. — 1997. — Vol. 161. — № 1–2. — P. 59–78.
- 110.** Bezemer G. L. Cobalt supported on carbon nanofibers- a promising novel Fischer-Tropsch catalyst / G.L. Bezemer, A. van Laak, A.J. van Dillen, K.P. de Jong // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — 2004. — Vol. 147. — P. 259–264.

- 111.** Martinez A. Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters / A. Martinez, C. Lopez, F. Marquez, I. Diaz // *Journal of Catalysis*. — **2003**. — Vol. 220. — P. 486–499.
- 112.** Barbier A. Characterization and Catalytic Behavior of Co/SiO₂ Catalysts: Influence of Dispersion in the Fischer–Tropsch Reaction / A. Barbier, A. Tuel, I. Arcon, A. Kodre, G.A. Martin // *Journal of Catalysis*. — **2001**. — Vol. 200. — P. 106–116.
- 113.** Fu L. Structure sensitivity and its effects on product distribution in CO hydrogenation on cobalt/alumina / L. Fu, C.H. Bartholomew // *Journal of Catalysis*. — **1985**. — Vol. 92. — P. 376–387.
- 114.** Lee J.H. Independent effect of particle size and reduction extent on CO hydrogenation over alumina-supported cobalt catalyst / J.H. Lee, D.K. Lee, S.K. Ihm // *Journal of Catalysis*. — **1988**. — Vol. 113. — P. 544–548.
- 115.** Ho S.W. Effect of particle size on carbon monoxide hydrogenation activity of silica supported cobalt catalysts / S.W. Ho, M. Houalla, D.M. Hercules // *Journal of Physical Chemistry*. **1990**. — Vol. 94. — P. 6396–6399.
- 116.** Saib A.M. Silica supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts: effect of pore diameter of support / A.M. Saib, M. Claeys, E. van Steen // *Catalysis Today*. — **2002**. — Vol. 71. — P. 395–402.
- 117.** Soled S.L. Control of Metal Dispersion and Structure by Changes in the Solid-State Chemistry of Supported Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts / S.L. Soled, E. Iglesia, R.A. Fiato, J.E. Baumgartner, H. Vroman, S. Miseo // *Topics in Catalysis*. — **2003**. — Vol. 26. — P. 101–109.
- 118.** Jacobs G. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts / G. Jacobs, T.K. Das, Y.Q. Zhang, J.L. Li, G. Racoillet, B.H. Davis // *Applied Catalysis A: General*. — **2002**. — Vol. 233. — P. 263–281.
- 119.** Fernandez-Morales I. Hydrogenolysis of n-butane and hydrogenation of carbon monoxide on Ni and Co catalysts supported on saran carbons / I. Fernandez-Morales, A. Guerrero-Ruiz, F.J. Lopez-Garzon, I. Rodriguez-Ramos, C. Moreno-Castilla // *Applied Catalysis*. — **1985**. — Vol. 14. — P. 159–172.
- 120.** Lok C.M. Novel highly dispersed cobalt catalysts for improved Fischer-Tropsch productivity / C.M. Lok // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — **2004**. — Vol. 147. — P. 283–288.
- 121.** Johnson B.G. The role of surface structure and dispersion in CO hydrogenation on cobalt / B.G. Johnson, C.H. Bartholomew, D.W. Goodman // *Journal of Catalysis*. — **1991**. — Vol. 128. — P. 231–247.

- 122.** Moreno-Castilla C. Cobalt catalysts supported on activated carbons: preparation and behaviour in the hydrogenation of carbon oxides / C. Moreno-Castilla, F.J. Carrasco-Marin // *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions.* — **1995.** — Vol. 91. — P. 3519–3524.
- 123.** Khodakov A.Y. Pore Size Effects in Fischer Tropsch Synthesis over Cobalt-Supported Mesoporous Silicas / A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, V.L. Zholobenko // *Journal of Catalysis.* — **2002.** — Vol. 206. — P. 230–241.
- 124.** Geerlings J.J. Structure sensitivity of the Fischer-Tropsch reaction on cobalt single crystals / J.J. Geerlings, M.C. Zonneville, C.P.M. De Groot // *Surface science.* — **1991.** — Vol. 241. — № 3. — P. 315–324.
- 125.** Schanke D. Reoxidation and Deactivation of Supported Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts / D. Schanke, A.M. Hilmen, E. Bergene, K. Kinnari, E. Rytter, E. Adnanes, A. Holmen // *Energy Fuels.* — **1996.** — Vol. 10. — P. 867–872.
- 126.** Li J.L. Fischer–Tropsch synthesis: effect of water on the catalytic properties of a Co/SiO₂ catalyst / J.L. Li, G. Jacobs, T. Das, Y.Q. Zhang, B. Davis // *Applied Catalysis A: General.* — **2002.** — Vol. 236. — P. 67–76.
- 127.** Van Berge P.J. Oxidation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts as a deactivation mechanism / P.J. van Berge, J. van der Loosdrecht, S. Barradas, A.M. van der Kraan // *Catalysis Today.* — **2000.** — Vol. 58. — P. 321–334.
- 128.** Jacobs G.P. Fischer–Tropsch synthesis: deactivation of noble metal-promoted Co/Al₂O₃ catalysts / G.P. Jacobs // *Applied Catalysis A: General.* — **2002.** — Vol. 233. — P. 215–226.
- 129.** De Jong K.P. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications / K.P. de Jong, J.W. Geus // *Catalysis Reviews-Science and Engineering.* — **2000.** — Vol. 42. — № 4. — P. 481–510.
- 130.** Serp P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis / P. Serp, M. Corrias, P. Kalck // *Applied Catalysis A: General.* — **2003.** — Vol. 253. — № 2. — P. 337–358.
- 131.** Bezemer G.L. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts / G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A.J. Dillen, K.P. Jong // *Journal of American Chemical Society.* — **2006.** — Vol. 128. — P. 3956–3964.
- 132.** Espinosa G. Catalytic behavior of Co/(Nano-Zeolite) bifunctional catalysts for Fischer–Tropsch reactions / G. Espinosa, J.M. Domínguez, P. Morales-Pacheco, A. Tobon, M. Aguilar, J. Benítez // *Catalysis Today.* — **2011.** — Vol. 166. — P. 47–52.

- 133.** De la Osa A.R. Influence of the catalytic support on the industrial Fischer–Tropsch synthetic diesel production / A.R. de la Osa, A. DeLucas, A. Romero, J.L. Valverde, P. Sánchez // *Catalysis Today*. — **2011**. — Vol. 176. — № 1. — P. 298–302.
- 134.** Chen L. The effect of surface acidic and basic properties of highly loaded Co catalysts on the Fischer–Tropsch synthesis / L. Chen, X. Tian, Y. Fu, J. Shen // *Catalysis Communications*. — **2012**. — Vol. 28. — P. 155–158.
- 135.** Pan Zh. Fischer–Tropsch synthesis on Co/ZnO catalyst—Effect of pretreatment procedure / Zh. Pan, D.B. Bukur // *Applied Catalysis A: General*. — **2011**. — Vol. 404. — № 1–2. — P. 74–80.
- 136.** Pan Zh. Fischer–Tropsch synthesis on Co/ZnO – Two step activation procedure for improved performance / Zh. Pan, M. Parvari, D.B. Bukur // *Applied Catalysis A: General*. — **2014**. — Vol. 480. — P. 79–85.
- 137.** Синева Л.В. Разработка высокопроизводительного промышленного катализатора синтеза Фишера–Тропша / Л.В. Синева, В.З. Мордкович, В.С. Ермолаев, И.С. Ермолаев, Э.Б. Митберг, И.Г. Соломоник // *Катализ в промышленности*. — **2012**. — Т. 6. — С. 13–22.
- 138.** Sartipi S. Towards Liquid Fuels from Biosyngas: Effect of Zeolite Structure in Hierarchical-Zeolite-Supported Cobalt Catalysts / S. Sartipi, M. Alberts, M.J. Meijerink, T.C. Keller, J. Perez-Ramirez, J. Gascon, F. Kapteijn // *ChemSusChem*. — **2013**. — Vol. 6 — № 9. — P. 1646–1650.
- 139.** Sartipi S. Breaking the Fischer–Tropsch synthesis selectivity: direct conversion of syngas to gasoline over hierarchical Co/H-ZSM-5 catalysts / S. Sartipi, K. Parashar, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn // *Catalysis Science & Technology*. — **2013**. — Vol. 3. — P. 572–575.
- 140.** Kibby C. Chevron's gas conversion catalysis-hybrid catalysts for wax-free Fischer–Tropsch synthesis / C. Kibby, K. Jothimurugesan, T. Das, H.S. Lacheen, T. Rea, R.J. Saxton // *Catalysis Today*. — **2013**. — Vol. 215. — P. 131–141.
- 141.** Sineva, L.V. Fischer–Tropsch synthesis in the presence of composite catalysts with different types of active cobalt / L.V. Sineva, V.Z. Mordkovich, E.Yu. Khatkova // *Mendeleev Communications*. — **2013**. — Vol. 23. — P. 44–45.
- 142.** US Patent № 8865613 Catalyst for synthesis of hydrocarbons from CO and H₂ and preparation method thereof / V.Z. Mordkovich, A.R. Karaeva, L.V. Sineva, E.B. Mitberg, I.G. Solomonik, V.S. Ermolaev — **2014**.
- 143.** РФ Патент № 2389548C2 Промотированный катализатор синтеза Фишера–Тропша. Способ его получения и способ синтеза углеводородов Фишера–Тропша / Д.Л. Риз — **2005**.

- 144.** Vannice M.A. Metal-support effects on the activity and selectivity of Ni catalysts in CO/H₂ synthesis reactions / M.A. Vannice, R.L. Garten // *Journal of Catalysis*. — **1979**. — Vol. 56. — № 2. — P. 236–248.
- 145.** Khodakov A.Y. Pore-Size Control of Cobalt Dispersion and Reducibility in Mesoporous Silicas / A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, F. Villain // *The Journal of Physical Chemistry*. — **2001**. — Vol. 105. — № 40. — P. 9805–9811.
- 146.** Khodakov A.Y. Fischer–Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts: mesoporous structure versus cobalt surface density / A.Y. Khodakov, R. Bechara, A. Griboval-Constant // *Applied Catalysis A: General*. — **2003**. — Vol. 254. — № 2 — P. 273–288.
- 147.** Koh D.J. Selective Synthesis and Chain Growth of Linear Hydrocarbons in the Fischer-Tropsch Synthesis over Zeolite-Entrapped Cobalt Catalysts / D.J. Koh, J.S. Chung, Y.G. Kim // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. — **1995**. — Vol. 34. — № 6. — P. 1969–1975.
- 148.** Suvanto S. Temperature programmed studies of Co on MCM-41 and SiO₂ / S. Suvanto, T.A. Pakkanen // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — **2000**. — Vol. 164. — № 1–2. — P. 273–280.
- 149.** Yin D. Mesoporous HMS molecular sieves supported cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis / D. Yin, W. Li, W. Yang, H. Xiang, Y. Sun, B. Zhong, S. Peng // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2001**. — Vol. 47. — № 1. — P. 15–24.
- 150.** Panpranot J. Synthesis and characteristics of MCM-41 supported CoRu catalysts / J. Panpranot, J.G.Jr. Goodwin, A. Sayari // *Catalysis Today*. — **2002**. — Vol. 77. — № 3. — P. 269–284.
- 151.** Ohtsuka Y. Fischer–Tropsch Synthesis with Cobalt Catalysts Supported on Mesoporous Silica for Efficient Production of Diesel Fuel Fraction / Y. Ohtsuka, T. Arai, S. Takasaki, N. Tsubouchi // *Energy and Fuels*. — **2003**. — Vol. 17. — P. 804–809.
- 152.** Sheng M. Novel catalyst structures with enhanced heat transfer characteristics / M. Sheng, H. Yang, D.R. Cahela, B.J. Tatarchuk // *Journal of Catalysis*. — **2011**. — Vol. 281. — № 2. — P. 254–262.
- 153.** Sheng M. High conductivity catalyst structures for applications in exothermic reactions / M. Sheng, H. Yang, D.R. Cahela, W.R. Jr. Yantz, C.F. Gonzalez, B.J. Tatarchuk // *Applied Catalysis A: General*. — **2012**. — Vol. 445–446. — P. 143–152.
- 154.** Hilmen A.-M. Fischer–Tropsch synthesis on monolithic catalysts of different materials / A.-M. Hilmen, E. Bergene, O.A. Lindvag, D. Schanke, S. Eri, A. Holmen // *Catalysis Today*. — **2001**. — Vol. 69 — P. 227–232.

- 155.** Holmen A. Monolithic, microchannel and carbon nanofibers/carbon felt reactors for syngas conversion by Fischer-Tropsch synthesis / A. Holmen, H.J. Venvik, R. Myrstad, J. Zhu, D. Chen // *Catalysis Today*. — **2013**. — Vol. 216. — P. 150–157.
- 156.** Regis Ph. Effect of structure and thermal properties of a Fischer-Tropsch catalyst in a fixed bed / Ph. Regis, M. Lacroix, L. Dreibine, P.H. Cuong, D. Edouard, S. Savin, F. Luck, D. Schweich // *Catalysis Today*. — **2009**. — Vol. 147. — P. 305–312.
- 157.** US Patent 2583619A Preparation of a Raney catalyst surface / Ph.C. White — Appl. 15.03.1944. Pub. 29.01.1952.
- 158.** US Patent 5536694A Catalyst precursor for an activated Raney metal fixed-bed catalyst, an activated Raney metal fixed-bed catalyst and a process for its preparation and use, and a method of hydrogenating organic compounds using said catalyst / P. Schuetz, R. Burmeister, B. Despeyroux, H. Moesinger, H. Krause, K. Deller – Appl. 13.10.1994. Pub. 16.07.1996.
- 159.** US Patent 4826799A Shaped catalyst and process for making it / W.-Ch. Cheng, Chr. B. Lundsager, R.M. Spotnitz – Appl. 14.04.1988. Pub. 02.05.1989.
- 160.** РФ Патент № 2405625С1 Катализатор для синтеза углеводородов из СО и Н₂ и способ его получения / В.З. Мордкович, Л.В. Синева, И.Г. Соломоник, В.С. Ермолаев, Э.Б. Митберг – Заявл. 16.06.2009. Оpubл. 10.12.2010.
- 161.** Fischer F. Suitability of alloy skeletons as catalysts for benzine synthesis / F. Fischer, K. Meyer // *Brennstoff-Chem.* — **1934**. — Vol. 15. — P. 84–93.
- 162.** Буланова Т.Ф. Направленный каталитический синтез твердого парафина из окиси углерода и водорода / Т.Ф. Буланова, Я.Т. Эйдус, Н.С. Сергеева // *Доклады АН СССР*. — **1963**. — Т. 153. — № 1. — С. 101–103.
- 163.** Михайленко С.Д. Скелетные катализаторы синтеза из СО и Н₂ / С.Д. Михайленко, Е.В. Леонгардт, А.В. Фасман, А.Ю. Крылова, Б.В. Куклин, А.Л. Лapidус // *Кинетика и катализ*. — **1993**. — Т. 34. — № 1. — С. 104–107.
- 164.** US Patent № 6642281 Fischer-tropsch process / D.Ch. Long, M.A. Daage, R.J. Koveal — Appl. 01.09.2000. Pub. 04.11.2003.
- 165.** US Patent № 20030109591 Slurry-phase skeletal iron catalyst process for synthesis gas conversion to hydrocarbons / P. Zhou, L. Abrams, C. Long, L. Yijun — Appl. 12.06.2003. Pub. 07.06.2005.
- 166.** US Patent № 6706661 Fischer-Tropsch catalyst enhancement / A.Yu. Krylova, A.L. Lapidus, L.V. Sineva, M.A. Daage, P.J. Koveal — Appl. 01.09.2000. Pub. 16.03.2004.

- 167.** US Patent № 6531518 *Fischer-Tropsch catalyst enhancement* / A.L. Lapidus, A.Yu. Krylova, L.V. Sineva, R.J. Koveal, M.A. Daage — Appl. 01.09.2000. Pub. 11.03.2003.
- 168.** Грязнов К.О. Синтез Фишеа–Тропша на кобальтовых катализаторах с высокой теплопроводностью / К.О. Грязнов — Диссертация на соискание ученой степени канд. тех. наук. **2017.** — 179 с
- 169.** Гильдебранд Е.И. Скелетные катализаторы в органической химии / Е.И. Гильдебранд, А.Б. Фасман. — Алма-Ата: Наука. **1982.** — 136 с.
- 170.** Bartholomew C.H. Mechanisms of catalyst deactivation / C.H. Bartholomew // *Applied Catalysis A: General.* — **2001.** — Vol. 212. — № 1–2. — P. 17–60.
- 171.** Tsakoumis N.E. Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: A review / N.E. Tsakoumis, M. Rønning, Ø. Borg, E. Rytter, A. Holmen // *Catalysis Today.* — **2010.** — Vol. 154. — P. 162–182.
- 172.** Dalai, A.K. Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts / A.K. Dalai, B.H. Davis // *Applied Catalysis A: General.* — **2008.** — Vol. 348. — P. 1–15.
- 173.** Martínez A. A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO₂-zeolite Fischer–Tropsch catalysts / A. Martínez, J. Rollán, M.A. Arribas, H.S. Cerqueira, A.F. Costa, E.F.S. Aguiar // *Journal of Catalysis.* — **2007.** — Vol. 162–173. — № 249. — P. 162–173.
- 174.** Martinez A. Catalytic behavior of hybrid Co/SiO₂-(medium-pore) zeolite catalysts during the one-stage conversion of syngas to gasoline / A. Martínez, J. Rollán, M.A. Arribas, H.S. Cerqueira, A.F. Costa, E.F.S. Aguiar // *Applied Catalysis A: General.* — **2008.** — Vol. 346. — P. 117–125.
- 175.** Liu Z. W. High performance Pd/beta catalyst for the production of gasoline-range iso-paraffins via a modified Fischer–Tropsch reaction / Z.W. Liu, X. Li, K. Asami, K. Fujimoto // *Applied Catalysis A: General.* — **2006.** — Vol. 300. — № 2. — P. 162–169.
- 176.** Dunn B.C. Silica Xerogel Supported Cobalt Metal Fischer–Tropsch Catalysts for Syngas to Diesel Range Fuel Conversion / B.C. Dunn, D.J. Covington, P. Cole, R.J. Pugmire, H.L.C. Meuzelaar, R.D. Ernst, E.C. Heider, E.M. Eyring, N. Shah, G.P. Huffman, M.S. Seehra, A. Manivannan, P. Dutta // *Energy & Fuels.* — **2004.** — Vol. 18 — № 5 — P. 1519–1521.
- 177.** Sartipi S. Hierarchical H-ZSM-5-supported cobalt for the direct synthesis of gasoline-range hydrocarbons from syngas: Advantages, limitations, and mechanistic insight / S. Sartipi, K. Parashar, M.J. Valero-Romero, V.P. Santos, B. van der Linden, M. Makkee, F. Kapteijn, J. Gascon // *Journal of Catalysis.* — **2013.** — Vol. 305. — P. 179–190.

- 178.** Ngamcharussrivichai Ch. An active and selective production of gasoline-range hydrocarbons over bifunctional Co-based catalysts / Ch. Ngamcharussrivichai, X. Liu, X. Li, T. Vitidsant, K. Fujimoto // *Fuel*. — **2007**. — Vol. 86. — P. 50–59.
- 179.** Lee D.-K. Distribution of carbon deposits on reduced Co/Y-zeolite catalysts for Fischer–Tropsch synthesis / D.-K. Lee, D.-S. Kim, T.-H. Kim, Y.-K. Lee, S.-E. Jeong, N.Th. Le, M.-J. Cho, S.D. Henam // *Catalysis Today*. — **2010**. — Vol. 154. — № 3–4. — P. 237–243.
- 180.** Tang Q. Preparation of metallic cobalt inside NaY zeolite with high catalytic activity in Fischer–Tropsch synthesis / Q. Tang, Y. Wang, Q. Zhang, H. Wan // *Catalysis Communications*. — **2003**. — Vol. 4. — № 5. — P. 253–258.
- 181.** Wang Y. Cobalt nanoparticles prepared in faujasite zeolites by borohydride reduction / Y. Wang, H. Wu, Q. Zhang, Q. Tang // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2005**. — Vol. 86. — № 1–3. — P. 38–49.
- 182.** Tsubaki N. Three-component hybrid catalyst for direct synthesis of isoparaffin via modified Fischer–Tropsch synthesis / N. Tsubaki, Y. Yoneyama, K. Michiki, K. Fujimoto // *Catalysis Communications*. — **2003**. — Vol. 4. — P. 108–111.
- 183.** Li X. Direct synthesis of middle iso-paraffins from synthesis gas / X. Li, K. Asami, M. Luo, K. Michiki, N. Tsubaki, K. Fujimoto // *Catalysis Today*. — **2003**. — Vol. 84. — № 1–2. — P. 59–65.
- 184.** Yang G. Tandem catalytic synthesis of light isoparaffin from syngas via Fischer–Tropsch synthesis by newly developed core–shell-like zeolite capsule catalysts / G. Yang, Ch. Xing, W. Hirohama, Y. Jin, Ch. Zeng, Y. Suehiro, T. Wang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki // *Catalysis Today*. — **2013** — Vol. 215. — P. 29–35.
- 185.** Bao J. A Core/Shell catalyst produces a spatially confined effect and shape selectivity in a consecutive reaction / J. Bao, J. He, Y. Zhang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki // *Angewandte Chemie International Edition*. — **2008**. — Vol. 47. — № 2. — P. 353–356.
- 186.** He J. Multiple-Functional capsule catalysts: a Tailor-made confined Reaction environment for the direct synthesis of middle isoparaffins from syngas / J. He, Zh. Liu, Y. Yoneyama, N. Nishiyama, N. Tsubaki // *Chemistry — A European Journal*. — **2006**. — Vol. 12. — № 32. — P. 8296–8304.
- 187.** Yang G. Preparation, characterization and reaction performance of H-ZSM-5/cobalt/silica capsule catalysts with different sizes for direct synthesis of isoparaffins / G. Yang, J. He, Y. Yoneyama, Y. Tan, Y. Han, N. Tsubaki // *Applied Catalysis A: General*. — **2007**. — Vol. 329. — P. 99–105.
- 188.** Ермолаев И.С. Промотирование катализаторов синтеза Фишера–Тропша высокодисперсным кобальтом / И.С. Ермолаев, В.С. Ермолаев, Э.Б. Митберг, В.З. Мордкович,

Л.В. Синева, И.Г. Соломоник, Е.Ю. Хатькова — Российский конгресс по катализу «Роскатализ». Москва. — 2011. — Т. 1. — С. 212.

189. Xu K. Fischer-Tropsch synthesis over skeletal Co/HZSM-5 core-Shell catalysts / K. Xu, Y. Cheng, B. Sun, Y. Pei, Sh-R. Yan // *Acta Physica Sinica-Chinese Edition*. — 2015. — Vol. 31. — № 6. — P. 1137-1144.

190. Кубасов А.А. Цеолиты — кипящие камни / А.А. Кубасаов // *Соросовский образовательный журнал*. — 1988. — Т. 7. — С. 70–76.

191. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек, пер. с англ. А.Л. Клячко, И.В. Мишина, В.И. Якерсона — Москва: Мир. 1976. — 781 с.

192. Hölderich W.F. Zeolites and related materials in organic syntheses. Brønsted and Lewis Catalysis / W.F. Hölderich, H. van Bekkum // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — 2001. — Vol. 137. — P. 821–910

193. Величкина Л.М. Синтез, физико-химические и каталитические свойства СВК-цеолитов / Л.М. Величкина, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмериков, В.И. Радомская // *Журнал Физической химии*. — 2007. — Т. 81. — № 10. — С. 1814–1819.

194. Коробицына Л.Л. Синтез, кислотные и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов типа ZSM в процессах получения углеводородов / Л.Л. Коробицына — Автореферат диссертации кандидата химических наук. 1998.

195. Liengme B.V. Studies of hydrogen held by solids. Part 11. — Interaction of simple olefins and pyridine with decationated zeolites / B.V. Liengme, W.K. Hall // *Transactions of the Faraday Society*. — 1966— — Vol. 62. — P. 3229-3243 .

196. Cant N.W. Studies of the hydrogen held by solids: XXI. The interaction between ethylene and hydroxyl groups of a Y-zeolite at elevated temperatures / N.W. Cant, W.K. Hall // *Journal of Catalysis*. — 1972. — Vol. 25. — № 1. — P. 161-172.

197. Smit B. Computer simulations of the energetics and siting of n-alkanes in zeolites / B. Smit, J.I. Siepmann // *Journal of Physical Chemistry*. — 1994. — Vol. 98. — № 34. — P. 8443-8452.

198. Sun M.S. Adsorption equilibria of C5–C10 normal alkanes in silicalite crystals / M.S. Sun, O. Talu, D.B. Shah // *Journal of Physical Chemistry*. — 1996. — Vol. 100. — 43. — P. 17276–17280.

199. Savitz S. Calorimetric study of adsorption of alkanes in high-silica zeolites / S. Savitz, F. Siperstein, R.J. Gorte, A.L. Myers // *Journal of Physical Chemistry B*. — 1998. — Vol. 102. — № 35. — P. 6865–6872.

- 200.** Zhu W. A unique technique for measuring adsorption properties. Light alkanes in silicalite-1 / W. Zhu, J.M. van de Graaf, L.J.P. van den Broeke, F. Kapteijn, J.A. Moulijn // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — **1998**. — Vol. 37. — P. 1934–1942.
- 201.** Субботина И.Р. Новые подходы к использованию ИК-спектроскопии для изучения механизма превращений углеводородов на кислотных гетерогенных катализаторах / И.Р. Субботина – Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Российская Академия Наук Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского. Москва. **2010**
- 202.** Eder F. Brønsted acid site and pore controlled siting of alkane sorption in acidic molecular sieves / F. Eder, M. Stockenhuber, J.A. Lercher // *Journal of Physical Chemistry*. — **1997**. — Vol. 101. — P. 5414–5419.
- 203.** Stach H. Adsorption equilibria of hydrocarbons on highly dealuminated zeolites / H. Stach, U. Lohse, H. Thamm, W. Schirmer // *Zeolites*. — **1986**. — Vol. 6. — № 2. — P. 74–90.
- 204.** Derouane E.G. Surface curvature effects in physisorption and catalysis by microporous solids and molecular sieves / E.G. Derouane, J.-M. Andre, A.A. Lucas // *Journal of Catalysis*. — **1988**. — Vol. 110. — № 1. — P. 58–73.
- 205.** Titiloye J.O. Simulation studies of the structure and energetics of sorbed molecules in high-silica zeolites. 1. Hydrocarbons / J.O. Titiloye, S.C. Parker, F.S. Stone, C.R.A. Catlow // *Journal of Physical Chemistry*. — **1991**. — Vol. 95. — № 10. — P. 4038–4044.
- 206.** Richards R.E. Sorption and packing of n-alkane molecules in ZSM-5 / R.E. Richards, L.V.C. Rees // *Langmuir Journal*. — **1987**. — Vol. 3. — № 3. — P. 335–340.
- 207.** Calero S. Separation of linear, mono-methyl and di-methyl alkanes in the 5–7 carbon atom range by exploiting configurational entropy effects during sorption on silicalite-1 / S. Calero, B. Smit, R. Krishna // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — **2001**. — Vol. 3. — № 19. — P. 4390–4398.
- 208.** Ilbige C.A. High-temperature adsorption of n-alkanes on ZSM-5 zeolites: influence of the Si/Al ratio and the synthesis method on the low-coverage adsorption properties / C.A. Ilbige, J.F. Denayer, G.V. Baron // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2003**. — Vol. 60. — P. 111–124.
- 209.** Липин П.В. Исследование превращений индивидуальных углеводородов и углеродных смесей на биеоцитных катализаторах глубокого каталитического крекинга / П.В. Липин – Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук. Омск. **2012**.

- 210.** Липин П.В. Превращение высших n-алканов в условиях глубокого каталитического крекинга / П.В. Липин, В.П. Доронин, Т.И. Гуляева // *Нефтехимия*. — **2010**. — Т. 50. — № 5. — С. 372–377.
- 211.** Serrano D.P. Acidic and catalytic properties of hierarchical zeolites and hybrid ordered mesoporous materials assembled from MFI protozeolitic units / D.P. Serrano, R.A. García, G. Vicente, M. Linares, D. Procházková, J. Cejka // *Journal of Catalysis*. — **2011**. — Vol. 279. — № 2. — P. 366–380.
- 212.** Сенченя И.Н. Природа льюисовских кислотных центров в оксидных и цеолитных катализаторах и их роль в гетерогенном кислотном катализе / И.Н. Сенченя, Е.В. Борисов, Д.А. Журко, Д.О. Коломейцев, М. Коломейцева, О.П. Ткаченко — НИР/НИОКР. Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского АН. Москва. **1996**,
- 213.** Жоров Ю.М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология / Ю.М. Жоров — Москва: Химия. **1983**. — 304 с.
- 214.** Богдан В.И. Каталитическая активность H-форм цеолитов в реакции изомеризации n-пентана в сверхкритическом состоянии и их физико-химические свойства / В.И. Богдан, А.Е. Коклин, В.Б. Казанский // *Кинетика и катализ*. — **2010**. — Т. 51. — № 5. — С. 762–768.
- 215.** Субботина И.Р. ИК-спектроскопическое изучение взаимодействия алканов с Бренстедовскими кислотными центрами H-форм цеолитов / И.Р. Субботина, Б.Н. Шелимов, В.Б. Казанский // *Кинетика и катализ*. — **2002**. — Т. 43. — № 3. — С. 445–452.
- 216.** Bordiga S. Vibrational spectroscopy of H₂, N₂, CO and NO adsorbed on H, Li, Na, K-exchanged ferrierite / S. Bordiga, G.T. Palomino, C. Paze, A. Zecchina // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2000**. — Vol. 34. — № 1. — P. 67–80.
- 217.** Клячко А.Л. Регулирование каталитических, кислотных и структурных свойств цеолитов путем изменения состава каркаса / А.Л. Клячко, И.В. Мишин // *Нефтехимия*. — **1990**. — Т. 30. — № 3. — С. 339–360.
- 218.** Хусид Б.К. Структура и физико-химические свойства высококремнеземных цеолитов — катализаторов нефтехимии / Б.К. Хусид — Диссертация на соискание степени кандидата химических наук. Москва. **1986**. — 238 с.
- 219.** Токтарев А.В. Влияние условий термообработки на кислотные свойства цеолита Beta / А.В. Токтарев, Л.В. Малышева, Е.А. Паукштис // *Кинетика и катализ*. — **2010**. — Т. 51. — № 2. — С. 336–343.

- 220.** Kotrel S. Characterizing Zeolite Acidity by Spectroscopic and Catalytic Means: A Comparison / S. Kotrel, J.H. Lunsford, H. Knozinger // *Journal of Physical Chemistry B*. — **2001**. — Vol. 105. — № 18. — P. 3917–3921.
- 221.** Datka J. The study of heterogeneity of OH groups in zeolites by comparing the half-width of IR band of hydroxyls interacting with adsorbed molecules / J. Datka, B. Gil // *Catalysis Today*. — **2001**. — Vol. 70. — № 1–3. — P. 131–138.
- 222.** Hegde S.G. Characterization of the acidity of zeolite Beta by FT i.r. spectroscopy and t.p.d. of NH₃ / S.G. Hegde, R. Kumar, R.N. Bhat, P. Ratnasamy // *Zeolites*. — **1989**. — Vol. 9. — № 3. — P. 231–237.
- 223.** Лобанов Д.А. Анализ синтетических цеолитов / Д.А. Лобанов, В.О. Лукин, И.И. Фатыхов // *Вестник Казанского технологического университета*. — **2013**. — Т. 16. — № 5. — С. 199–201.
- 224.** Wang B. Zeolite deactivation during hydrocarbon reactions: characterization of coke precursors and acidity, product distribution / B. Wang — A thesis submitted for the PhD degree. University College. London. **2007**.
- 225.** Pelmenchikov A.G. Quantum chemical molecular models of oxides. 2. Methanol adsorption on silica and zeolites / A.G. Pelmenchikov, G. Morosi, A. Gamba // *Journal of Physical Chemistry*. — **1992**. — Vol. 96. — № 5. — P. 2241–2246.
- 226.** Olson D.H. Use of water as a probe of zeolitic properties: interaction of water with HZSM-5 / D.H. Olson, W.O. Haag, W.S. Borghard // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2000**. — Vol. 35–36. — P. 435–446.
- 227.** Рахмуков Б.Х. Адсорбция на микропористом адсорбенте вдоль линии равновесия жидкость – пар (цеолит NaX – вода) / Б.Х. Рахмуков, И.И. Селиверстова, В.В. Серпинский, А.А. Фомкин // *Известия Академия Наук СССР. Серия химическая*. — **1979**. — Т. 28. — № 11. — С. 2419–2422.
- 228.** Busca G. Heterogeneous Catalytic Materials. Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behavior. / G. Busca — Amsterdam: Elsevier. **2014**. — 463 p.
- 229.** Yu J. An examination of alkali-exchanged BEA zeolites as possible Lewis-acid catalysts / J. Yu, J. Luo, Y. Zhang, J. Cao, Ch. Chang, R.J. Gorte, W. Fan // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2016**. — Vol. 225. — P. 472–481.
- 230.** Tago T. Selective production of isobutylene from acetone over alkali metal ion-exchanged BEA zeolites / T. Tago, H. Konno, S. Ikeda, S. Yamazaki, W. Ninomiya, Y. Nakasaka, T. Masuda // *Catalysis Today*. — **2011**. — Vol. 164. — P. 158–162.

- 231.** Kiselev A.V. Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces / A.V. Kiselev // *Discussions of the Faraday Society*. — **1965**. — Vol. 40. — P. 205–218.
- 232.** Kiselev A.V. Adsorption properties of hydrophobic surfaces / A.V. Kiselev // *Journal of Colloid and Interface Science*. — **1968**. — Vol. 28. — № 2–3. — P. 430–442.
- 233.** Kiselev A.V. Molecular statistical calculation of gas adsorption by silicalite / A.V. Kiselev, A.A. Lopatkin, A.A. Shulga // *Zeolites*. — **1985**. — Vol. 5. — № 4. — P. 261–267.
- 234.** Barton S.S. Water and cyclohexane vapor adsorption on oxidized porous carbon / S.S. Barton, M.J.B. Evans, J. Holland, J.E. Koresh // *Carbon*. — **1984**. — Vol. 22. — № 3. — P. 265–272.
- 235.** Ruthven D.M. Sorption and diffusion of some amino acids in KX zeolite crystals / D.M. Ruthven, C.B. Ching // *The Chemical Engineering Journal*. — **1989**. — Vol. 40. — № 1. — P. B1–B5.
- 236.** Breck D.W. Zeolite Molecular Sieves / D.W. Breck — Florida: Krieger Publishing Co. **1984**.
- 237.** Rabo J.A. Acid Function in Zeolites: Recent Progress / J.A. Rabo, G.J. Gajda // *Catalysis Reviews Science and Engineering*. — **1989**. — Vol. 31. — № 4. — P. 385–430.
- 238.** Halasz I. Uncommon Adsorption Isotherm of Methanol on a Hydrophobic Y-zeolite / I. Halasz, S. Kim, B. Marcus // *Journal of Physical Chemistry B*. — **2001**. — Vol. 105. — № 44. — P. 10788–10796.
- 239.** Halasz I. Hydrophilic and hydrophobic adsorption on Y zeolites / I. Halasz, S. Kim, B. Marcus // *Molecular Physics*. — **2002**. — Vol. 100. — № 19. — P. 3123–3132.
- 240.** Halasz I. Molecular spectra and polarity sieving of aluminum deficient hydrophobic H-Y zeolites / I. Halasz, M. Agarwal, B. Marcus, W.E. Cormier // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2005**. — Vol. 84. — № 1–3. — P. 318–331.
- 241.** Riekert L. Sorption, Diffusion, and Catalytic Reaction in Zeolites / L. Riekert // *Advances in Catalysis*. — **1970**. — Vol. 21. — P. 281–322.
- 242.** Anderson M.W. Zeolites treated with silicon tetrachloride vapour. Part 1. — Preparation and characterization / M.W. Anderson, J. Klinowski // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. — **1986**. — Vol. 82. — № 5. — P. 1449–1469.
- 243.** Berke C.H. Der Hydrophobizitäts-Index: Eine neue Methode zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften zeolithischer Adsorbentien / C.H. Berke, A. Kiss, P. Kleinschmit, J. Weitkamp // *Chemie Ingenieur Technik*. — **1991**. — Vol. 63. — № 6. — P. 623–625.

- 244.** Yonli A.H. Influence of post-synthesis treatment on BEA zeolites hydrophobicity assessed under static and dynamic conditions / A.H. Yonli, I. Gener, S. Mignard // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2009**. — Vol. 122. — № 1–3. — P. 135–142.
- 245.** Yonli A.H. Comparative study of the hydrophobicity of BEA, HZSM-5 and HY zeolites determined by competitive adsorption / A.H. Yonli, I. Gener, S. Mignard // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2010**. — Vol. 132. — № 1–2. — P. 37–42.
- 246.** Trombetta M. An investigation of the surface acidity of mesoporous Al-containing MCM-41 and of the external surface of ferrierite through pivalonitrile adsorption / M. Trombetta, G. Busca, M. Lenarda, L. Storaro, M. Pavan // *Applied Catalysis A: General*. — **1999**. — Vol. 182. — № 2. — P. 225–235.
- 247.** Trombetta M. On the Characterization of the External Acid Sites of Ferrierite and Other Zeolites: A Reply to Pieterse et al. / M. Trombetta, G. Busca // *Journal of Catalysis*. — **1999**. — Vol. 187. — № 2. — P. 521–523.
- 248.** Gabrienko A.A. Strong acidity of silanol groups of zeolite beta: Evidence from the studies by IR spectroscopy of adsorbed CO and ¹H MAS NMR / A.A. Gabrienko, I.G. Danilova, S.S. Arzumanov, A.V. Toktarev, D. Freude, A.G. Stepanov // *Microporous Mesoporous Materials*. — **2010**. — Vol. 131. — № 1–3. — P. 210–216.
- 249.** Busca G. Zeolites and Other Structurally Microporous Solids as Acid–Base Materials / G. Busca // *Heterogeneous Catalytic Materials Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behavior*. — **2014**. — Vol. 7. — P. 197–249.
- 250.** Lohse U. Adsorption of hydrocarbons and water on ZSM 5 and on ZSM 5 converted by dealumination into silicalite / U. Lohse, H. Thamm, M. Noack, B. Fahlke // *Journal of inclusion phenomena*. — **1987**. — Vol. 5. — № 3. — P. 307–313.
- 251.** Jentys A. Adsorption of water on ZSM 5 zeolites / A. Jentys, G. Warecka, M. Derewinski, J.A. Lercher // *Journal of Physical Chemistry*. — **1989**. — Vol. 93. — № 12. — P. 4837–4843.
- 252.** Sauer J. Formation of hydronium ions on Brønsted sites in zeolitic catalysts: a quantum-chemical ab initio study / J. Sauer, H. Horn, M. Haser, R. Ahlrichs // *Chemical Physics Letters*. — **1990**. — Vol. 173. — № 1. — P. 26–32.
- 253.** Parker L.M. Interaction of water with the zeolite HY, studied by FT i.r. / L.M. Parker, D.M. Bibby // *Zeolites*. — **1991**. — Vol. 11. — № 3. — P. 293–297.
- 254.** Li X. One-step synthesis of H–b zeolite-enwrapped Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch catalyst with high spatial selectivity / X. Li, J. He, M. Meng, Y. Yoneyama, N. Tsubaki // *Journal of Catalysis*. — **2009**. — Vol. 265. — P. 26–34.

- 255.** Sircar S. Gas separation of zeolites. Handbook of zeolite science and technology. Chapter 22 / S. Sircar, A.L. Myers, ed. By S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.A. Dutta — New York: Dekker. **2003**. — P. 1063–1104.
- 256.** Altwasser S. Ruthenium-containing all-pore zeolites for shape-selective catalysis / S. Altwasser, R. Glaser, J. Weitkamp // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2007**. — Vol. 104. — P. 281–288.
- 257.** Faro A.C.Jr. In Situ X-ray Absorption Study of the Genesis and Nature of the Reduced Gallium Species in Ga/HZSM5 Catalysts / A.C.Jr. Faro, O.R. Rodriguesde, J-G. Eon // *Journal of Physical Chemistry C*. — **2011**. — Vol. 115. — № 11. — P. 4749–4756.
- 258.** US Patent № 20110147263 Process and system to convert olefins to diesel and other distillates, inventors / B.S. Umansky, M.C. Clark, C.N. Lopez, K.L. Weiger — Appl. 15.10.2010. Pub. 23.06.2011.
- 259.** Daage M. Base Oil Production and Processing / M. Daage // *Zeolites for cleaner technologies*. — **2002**. — Vol. 3. — P. 167–188.
- 260.** Wallenstein D. The dependence of ZSM-5 additive performance on the hydrogen-transfer activity of the REUSY base catalyst in fluid catalytic cracking / D. Wallenstein, R.H. Harding // *Applied Catalysis A: General*. — **2001**. — Vol. 214. — № 1. — P. 11–29.
- 261.** Okuhara T. Water-Tolerant Solid Acid Catalysts / T. Okuhara // *Chemical reviews*. — **2002**. — Vol. 102. — № 10. — P. 3641–3666.
- 262.** Schmidt R.J. Industrial catalytic processes—phenol production / R.J. Schmidt // *Applied Catalysis A: General*. — **2005**. — Vol. 280. — № 1. — P. 89–103.
- 263.** Peterson G.A. Handbook of petrochemicals production processes / G.A. Peterson, R.J. Schmidt, ed. by R.A. Meyers — New York: McGraw-Hill. **2005**. — 744 p.
- 264.** Van Bokhoven J.A. An Explanation for the Enhanced Activity for Light Alkane Conversion in Mildly Steam Dealuminated Mordenite: The Dominant Role of Adsorption / J.A. van Bokhoven, M. Tromp, D.C. Koningsberger, J.T. Miller, J.A.Z. Pieterse, J.A. Lercher, B.A. Williams, H.H. Kung // *Journal of Catalysis*. — **2001**. — Vol. 202. — № 1. — P. 129–140.
- 265.** Weyda H. Modern refining concepts—an update on naphtha-isomerization to modern gasoline manufacture / H. Weyda, E. Köhler // *Catalysis Today*. — **2003**. — Vol. 81. — № 1. — P. 51–55.
- 266.** Corma A. The Chemistry of Catalytic Processes / A. Corma, A. Martinez // *Zeolites for cleaner technologies*. — **2002**. — Vol. 3. — P. 29–56.
- 267.** Rossetti I. Hydrocracking of long chain linear paraffins / I. Rossetti, C. Gambaro, V. Calemma // *Chemical Engineering Journal*. — **2009**. — Vol. 154. — № 1–3. P. 295–301.

- 268.** Gamba S. Liquid fuels from Fischer–Tropsch wax hydrocracking: Isomer distribution / S. Gamba, L.A. Pellegrini, V. Calemma, C. Gambaro // *Catalysis Today*. — **2016**. — Vol. 156. — № 1-2. — P. 58–64.
- 269.** Jiang J. Characterization and application of a Pt/ZSM-5/SSMF catalyst for hydrocracking of paraffin wax / J. Jiang, Ch. Yang, Z. Lu, J. Ding, T. Li, Y. Lu, F. Cao // *Catalysis Communications*. — **2015**. — Vol. 60. — P. 1–4.
- 270.** Calemma V. Middle distillates from hydrocracking of FT waxes: Composition, characteristics and emission properties / V. Calemma, C. Gambaro, W.O.Jr. Parker, R. Carbone, R. Giardino, P. Scorletti // *Catalysis Today*. — **2010**. — Vol. 149— — P. 40–46.
- 271.** Hodala J.A. Hydrocracking of FT-wax to fuels over non-noble metal catalysts / J.A. Hodala, J-S. Jung, E-H Yang, G.H. Hong, Y.S. Noh, D.J. Moon // *Fuel*. — **2016**. — Vol. 185. — P. 339–347.
- 272.** Böhringer W. Selective Fischer-Tropsch wax hydrocracking—opportunity for improvement of overall gas-to-liquids processing / W. Böhringer, A. Kotsiopoulos, M. de Boer, C. Knottenbelt, J.C.Q. Fletcher // *Studies in surface science and catalysis*. — **2007**. — Vol. 163. — P. 345–365.
- 273.** Pölczmán Gy. Investigation of catalytic conversion of Fischer-Tropsch wax on Pt/ALSBA-15 and Pt/beta zeolite catalysts / Gy. Pölczmán, J. Valyon, J. Hancsók // *Hungarian Journal of Industrial Chemistry VESZPRÉM*. — **2011**. — Vol. 39. — № 3. — P. 375–379.
- 274.** Miller S.J. New molecular sieve process for lube dewaxing by wax isomerization / S.J. Miller // *Microporous Materials*. — **1994**. — Vol. 2. — P. 439–449.
- 275.** Fahim M.A. Chapter 5 — Catalytic Reforming and Isomerization. Refining, Fundamentals of Petroleum. / M.A. Fahim, T.A. Alsahhaf, A. Elkilani — New York: Elsevier. **2010**. — P. 95–122.
- 276.** Fedosov D.A. Methanol dehydration in NaA zeolite membrane reactor / D.A. Fedosov, A.V. Smirnov, V.V. Shkirskiy, T. Voskoboynikov, I.I. Ivanova // *Journal of Membrane Science*. — **2015**. — Vol. 486. — P. 189–194.
- 277.** De la Iglesia Ó. Continuous zeolite membrane reactor for esterification of ethanol and acetic acid / Ó. de la Iglesia, R. Mallada, M. Menéndez, J. Coronas // *Chemical Engineering Journal*. — **2007**. — Vol. 131. — P. 35–39.
- 278.** Pera-Titus M. Technical and economical feasibility of zeolite NaA membrane-based reactors in liquid-phase etherification reactions / M. Pera-Titus, J. Llorens, F. Cunill // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* — **2009**. — Vol. 48. — P. 1072–1079.
- 279.** Rohde M.P. Membrane application in Fischer-Tropsch synthesis reactors—Overview of concepts / M.P. Rohde, D. Unruh, G. Schaub // *Catalysis Today*. — **2005**. — Vol. 106. — P. 143–148.

- 280.** Rohde M.P. Fischer-Tropsch synthesis with in situ H₂O removal — Directions of membrane development / M.P. Rohde, G. Schaub, S. Khajavi, J.C. Jansen, F. Kapteijn // *Microporous Mesoporous Materials*. — **2008**. — Vol. 115. — P. 123–136.
- 281.** Espinoza R.L. Use of membranes in Fischer-Tropsch reactors / R.L. Espinoza, E. du Toit, J. Santamaria, M. Menendez, J. Coronas, S. Irusta // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — **2000**. — Vol. 130. — P. 389-394.
- 282.** Rahimpour M.R. A novel water perm-selective membrane dual-type reactor concept for Fischer-Tropsch synthesis of GTL (gas to liquid) technology / M.R. Rahimpour, A. Mirvakili, K. Paymooni // *Energy*. — **2011**. — Vol. 36. — P. 1223–1235.
- 283.** Rahimpour M.R. A comparative study between a fluidized-bed and a fixed-bed water perm-selective membrane reactor with in situ H₂O removal for Fischer-Tropsch synthesis of GTL technology / M.R. Rahimpour, A. Mirvakili, K. Paymooni, B. Moghtaderi // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. — **2011**. — Vol. 3. — P. 484-495.
- 284.** Bayat M. Sorption-enhanced reaction process in Fischer-Tropsch synthesis for production of gasoline and hydrogen: Mathematical modeling / M. Bayat, M. Hamidi, Z. Dehghani, M.R. Rahimpour, A. Shariati // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. — **2013**. — Vol. 14. — P. 225–237.
- 285.** Zapata P.A. Hydrophobic Zeolites for Biofuel Upgrading Reactions at the Liquid– Liquid Interface in Water/Oil Emulsions / P.A. Zapata, J. Faria, M.P. Ruiz, R.E. Jentoft, D.E. Resasco // *Journal of The American Chemical Society*. — **2012**. — Vol. 134. — № 20. — P. 8570-8578.
- 286.** Zapata P.A. Silylated hydrophobic zeolites with enhanced tolerance to hot liquid water / P.A. Zapata, J. Faria, M.P. Ruiz, R.E. Jentoft, D.E. Resasco // *Journal of Catalysis*. — **2013**. — Vol. 308. — P. 82-97.
- 287.** Кубасов А.А. Изменение природы адсорбционных комплексов на поверхности цеолит Y под воздействием малых количеств воды и аммиака / А.А. Кубасов, А.Е. Китаев, В.В. Ющенко, Я.В. Тихий // *Вестник Моск. Ун-та. Сер. Химия*. — **2005**. — Т. 46. — № 4. — С. 236–242.
- 288.** Domracheva T.M. Nonempirical Modeling of Interactions between water Molecules and Zeolite Lattice Defects / T.M. Domracheva, Yu.V. Novakovskaya, N.F. Stepanov // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. — **2000**. — Vol. 74. — № 1. — P. 121–126.
- 289.** Степанов Н.Ф. Простые молекулы на акцепторном центре цеолита: квантово-химический подход / Н.Ф. Степанов, А.А. Кубасов, Я.В. Тихий // *Журнал Физической Химии*. — **2007**. — Т. 81. — № 9. — С. 1549–1555.
- 290.** Shi L. CH₃-modified Co/Ru/SiO₂ catalysts and the performances for Fischer–Tropsch synthesis / L. Shi, J. Chen, K. Fang, Y. Sun // *Fuel*. — **2008**. — Vol. 86. — № 4–5. — P. 521–526.

- 291.** Hilmen, A.M. Study of the effect of water on alumina supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts / A.M. Hilmen, D. Schanke, K.F. Hanssen, A. Holmen // *Applied Catalysis A: General.* – **1999.** — Vol.186. — P. 169–188.
- 292.** Van Steen E. Stability of Nanocrystals: Thermodynamic Analysis of Oxidation and Reduction of Cobalt in Water/Hydrogen Mixtures / E. van Steen, M. Claeys, M.E. Dry, J. van de Loosdrecht, E.L. Vijoën, J.L. Vistage // *Journal of Physical Chemistry B.* — **2005.** — Vol. 109. — P. 3575–3577.
- 293.** Borg Ø. The effect of water on the activity and selectivity for γ -alumina supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts with different pore sizes / Ø. Borg, S. Storsæter, S. Eri, H. Wigum, E. Rytter, A. Holmen // *Catalysis Letters.* — **2006.** — Vol. 107. — № 1–2. — P. 95–102.
- 294.** Krishnamoorthy S. An investigation of the effects of water on rate and selectivity for the Fischer–Tropsch synthesis on cobalt-based catalysts / S. Krishnamoorthy, M. Tu, M.P. Ojeda, D. Pinna, E. Iglesia // *Journal of Catalysis.* — **2002.** — Vol. 211. — № 2. — P. 422–433.
- 295.** Tavasoli A. Cobalt loading effects on the structure and activity for Fischer-Tropsch and water-gas shift reactions of Co/Al₂O₃ catalysts / A. Tavasoli, K. Sadaghiani, A. Nakhaeipour, M. Ahangari // *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering.* — **2007.** — Vol. 26. — № 1. — P. 9–16.
- 296.** Tavasoli A. Morphology and deactivation behavior of Co–Ru/ γ -Al₂O₃ Fischer–Tropsch synthesis catalyst / A. Tavasoli, M. Irani, R.M. Malek Abbaslou, M. Trepanier, A.K. Dalai // *The Canadian Journal of Chemical Engineering.* — **2008.** — Vol. 86. — № 6. — P. 1070–1080.
- 297.** Storsæter S. Fischer–Tropsch synthesis over Re-promoted Co supported on Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂: Effect of water / S. Storsæter, Ø. Borg, E.A. Blekkan, B. Tøtdal, A. Holmen // *Catalysis Today.* — **2005.** — Vol. 100. — P. 343–347.
- 298.** Dinse A. Effects of Mn promotion on the activity and selectivity of Co/SiO₂ for Fischer–Tropsch Synthesis / A. Dinse, M. Aigner, M. Ulbrich, G.R. Johnson, T. Bell // *Journal of Catalysis.* — **2012.** — Vol. 288. — P. 104–114.
- 299.** Storsæter S. Study of the effect of water on Fischer–Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts // S. Storsæter, Ø. Borg, E.A. Blekkan, A. Holmen // *Journal of Catalysis.* — **2005.** — Vol. 231. — P. 405–419.
- 300.** Bertole C.J. The effect of water on the cobalt-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis / C.J. Bertole, C.A. Mims, G. Kiss // *Journal of Catalysis.* — **2002.** — Vol. 210. — № 1. — P. 84–96.
- 301.** Huber G.W. Hydrothermal stability of Co/SiO₂ Fischer-Tropsch Synthesis catalysts / G.W. Huber, C.G. Guymon, T.L. Conrad, B.C. Stephenson, C.H. Bartholomew // *Stud. Surf. Sci. Catal.* — **2001.** — Vol. 139. — P. 423–430.

- 302.** Das T.K. Fischer–Tropsch Synthesis: kinetics and effect of water for a Co/SiO₂ Catalyst / T.K. Das, A.C. Whitney, J. Li, G. Jacobs, M.E. Dry, B.H. Davis // *Energy Fuels*. — **2005**. — Vol. 19. — № 4. — P. 1430–1439.
- 303.** Kiss G. Hydrothermal deactivation of silica-supported cobalt catalysts in Fischer–Tropsch synthesis / G. Kiss, C.E. Kliewer, G.J. DeMartin, C.C. Culross, J.E. Baumgartner // *Journal of Catalysis*. — **2003**. — Vol. 217. — № 1. — P. 127–140.
- 304.** Zennaro R. Kinetics of Fischer–Tropsch synthesis on titania-supported cobalt / R. Zennaro, M. Tagliabue, C.H. Bartholomew // *Catalysis Today*. — **2000**. — Vol. 58. — № 4. — P. 309–319.
- 305.** Botes F.G. Influences of water and syngas partial pressure on the kinetics of a commercial alumina-supported cobalt Fischer–Tropsch catalyst / F.G. Botes // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — **2009**. — Vol. 48. — P. 1859–1865.
- 306.** Hansen K.F. Dynamics of surfaces and reaction kinetics in heterogeneous catalysis. / K.F. Hansen, E.A. Blekkan, D. Schanke, A. Holmen — Proceedings of the International Symposium. Antwerp, Belgium. **1997**. — P. 193–202.
- 307.** Jacobs G. Deactivation of a Ru promoted Co/Al₂O₃ Catalyst for FT Synthesis / G. Jacobs, Y. Zhang, T.K. Das, J. Li, P.M. Patterson, B.H. Davis // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — **2001**. — Vol. 139. — P. 415–422.
- 308.** Sun B. Fischer–Tropsch synthesis over molecular sieve supported catalysts / B. Sun, M. Qiao, K. Fan, J. Ulrich, F. Tao // *ChemCatChem*. — **2011**. — Vol. 3. — P. 542–550.
- 309.** Синева Л.В. Роль цеолита в синтезе Фишера–Тропша на кобальт-цеолитных катализаторах / Л.В. Синева, Е.Ю. Асалиева, В.З. Мордкович // *Успехи химии*. — **2015**. — Т. 84. — В. 11. — С. 1176–1189.
- 310.** Hussain S.T. Suppression of methane formation during Fischer-Tropsch synthesis using manganese-cobalt oxide supported on H-5A zeolite as a catalyst / S.T. Hussain, M. Mazhar, M.A. Nadeem // *Journal of Natural Gas Chemistry*. — **2009**. — Vol. 18. — № 2. — P. 187–190.
- 311.** Oukaci R. Effect of Si/Al ratio on secondary reactions during CO hydrogenation on zeolite-supported metal catalysts / R. Oukaci, J.C.S. Wu, J.R.Jr. Goodwin // *Journal of Catalysis*. — **1988**. — Vol. 110— — № 1. — P. 47–57.
- 312.** Chang C.D. Synthesis gas conversion to aromatic hydrocarbons / C.D. Chang, W.H. Lang, A.J. Silvestri // *Journal of Catalysis*. — **1979**. — Vol. 56. — № 2. — P. 268–273.
- 313.** Caesar P.D. Advances in Fischer-Tropsch chemistry / P.D. Caesar, J.A. Brennan, W.E. Garwood, J. Ciric // *Journal of Catalysis*. — **1979**. — Vol. 56. — № 2. — P. 274–278.

- 314.** Wang W.J. Carbon monoxide hydrogenation on cobalt/alumina and cobalt/NaX catalysts / W.J. Wang, Y.W. Chen // *Applied Catalysis*. — **1991**. — Vol. 77. — № 1. — P. 21–36.
- 315.** Sineva L.V. Effect of introduced zeolite on the Fischer–Tropsch synthesis over a cobalt catalyst / L.V. Sineva, E.Yu. Khatkova, E.V. Kriventceva, V.Z. Mordkovich // *Mendeleev Communications*. — **2014**. — Vol. 24. — № 5. — P. 316–318.
- 316.** Sartipi S. Toward bifunctional catalysts for the direct conversion of syngas to gasoline range hydrocarbons: H-ZSM-5 coated Co versus H-ZSM-5 supported Co / S. Sartipi, L.E. van Dijk, J. Gascon, F. Kapteijn // *Applied Catalysis A: General*. — **2013**. — Vol. 456. — P. 11–22.
- 317.** Botes F.G. The effect of a higher operating temperature on the Fischer–Tropsch/HZSM-5 bifunctional process / F.G. Botes // *Applied Catalysis A: General*. — **2005**. — Vol. 284. — № 1–2. — P. 21–29.
- 318.** Mohanty P. Liquid fuel production from syngas using bifunctional CuO–CoO–Cr₂O₃ catalyst mixed with MFI zeolite / P. Mohanty, K.K. Pant, J. Parikh, D.K. Sharma // *Fuel Processing Technology*. — **2011**. — Vol. 92. — P. 600–608.
- 319.** Jong S.-J. Reduction behavior and catalytic properties of cobalt containing ZSM-5 zeolites / S.-J. Jong, S. Cheng // *Applied Catalysis A: General*. — **1995**. — Vol. 126. — № 1. — P. 51–66.
- 320.** Guzzi L. Zeolite supported mono- and bimetallic systems: structure and performance as CO hydrogenation catalysts / L. Guzzi, I. Kiricsi // *Applied Catalysis A: General*. — **1999**. — Vol. 186. — № 1–2. — P. 375–394.
- 321.** Bessel S. Investigation of bifunctional zeolite supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts / S. Bessel // *Applied Catalysis A: General*. — **1995**. — Vol. 126. — № 2. — P. 235–244.
- 322.** Tang Q.H. Utilization of microporous and mesoporous materials as supports of cobalt catalysts for regulating product distributions in Fischer–Tropsch synthesis / Q.H. Tang, P. Wang, Q.H. Zhang, Y. Wang // *Chemistry Letters*. — **2006**. — Vol. 35. — № 4. — P. 366–367.
- 323.** Lu Y. Fischer–Tropsch synthesis of olefin-rich liquid hydrocarbons from biomass-derived syngas over carbon-encapsulated iron carbide/iron nanoparticles catalyst / Y. Lu, Q. Yan, J. Han, B. Cao, J. Street, F. Yu // *Fuel*. — **2017**. — Vol. 193. — P. 369–384.
- 324.** Guzzi L. CO hydrogenation over Re-Co bimetallic catalysts supported over SiO₂, Al₂O₃ and NaY zeolite / L. Guzzi, G. Stefler, Z. Koppány, L. Borkó // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. — **2001**. — Vol. 74. — P.259–269.
- 325.** Li J. Characterization of an HZSM-5/MnAPO-11 composite and its catalytic properties in the synthesis of high-octane hydrocarbons from syngas / J. Li, Y. Tan, Q. Zhang, Y. Han // *Fuel*. — **2010**. — Vol. 89. — № 11. — P. 3510–3516.

- 326.** Wang W.J. Carbon Monoxide Hydrogenation on Cobalt/Zeolite Catalysts / W.J. Wang, Y.W. Chen // *Journal of Porous Materials*. — **2005**. — Vol. 12. — № 1. — P. 5–12.
- 327.** Khemthong P. Reducibility of cobalt species impregnated on NaY and HY zeolites / P. Khemthong, W. Klysubun, S. Prayoonpokarach, J. Wittayakun // *Materials Chemistry and Physics*. — **2010**. — Vol. 121. — № 1–2. — P. 131–137.
- 328.** Gucci L. Bimetallic nano-particles: featuring structure and reactivity / L. Gucci // *Catalysis Today*. — **2005**. — Vol. 101. — № 2. — P. 56–64.
- 329.** Kwak C. Effects of sodium addition on the performance of PtCo/Al₂O₃ catalysts for preferential oxidation of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels / C. Kwak, T.J. Park, D.J. Sun // *Applied Catalysis A: General*. — **2005**. — Vol. 278. — № 2. — P. 181–186.
- 330.** Хухрик А.В. Синтез углеводородов из СО и Н₂ на скелетных кобальтовых катализаторах / А.В. Хухрик — диссертация канд. хим. наук: 02.00.03 — М., **2001**. — 125 с.
- 331.** Garciano II L.O. The kinetics of formation and characterizations of skeletal cobalt catalysts/ L.O. Garciano II — Ph.D. thesis. The University of New South Wales. **2008**. — 231 p.
- 332.** Богословский. Б.М. Скелетные катализаторы, их свойства и применение в органической химии / Б.М. Богословский, З.С. Казакова — М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. **1957**. — 144 с.
- 333.** Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия / В.Н. Тихонов — Москва: Наука. **1971**. — 266 с.
- 334.** <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 335.** Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. Москва: Мир. **1970**. — 408 с.
- 336.** Лapidус А.Л. Изменение свойств Со-катализаторов в начальный период синтеза Фишера-Тропша / Лapidус А.Л.КрыловаА.Ю., Синева Л.В., Хухрик А.В. // *Химия твердого топлива*. — **1999**. — С. 58.
- 337.** Зайцев А.В. / А.В. Зайцев, Г.В. Козлова, В.Ю. Боровков // *Известия АН СССР. Сер.Хим.* — **1990**. — С. 2640.
- 338.** Ermolaev V.S. Influence of capillary condensation on heat and mass transfer in the grain of a Fischer–Tropsch synthesis catalyst / V.S. Ermolaev, V.Z. Mordkovich, I.G. Solomonik // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. — **2010**. — Vol. 44. — № 5. — P. 660–664.
- 339.** Sartipi S. Catalysis engineering of bifunctional solids for the one-step synthesis of liquid fuels from syngas: a review / S. Sartipi, M. Makkee, F. Kapteijn, J. Gascon // *Catalysis Science & Technology*. — **2014**. — Vol. 4. — P. 893–907.

- 340.** Gavrilović L. Fischer-Tropsch synthesis—Investigation of the deactivation of a Co catalyst by exposure to aerosol particles of potassium salt / L. Gavrilović, J. Brandin, A. Holmen, H.J. Venvik, R. Myrstad, E.D. Blekkan // *Applied Catalysis B: Environmental*. — **2018**. — Vol. 230. — P. 203–209.
- 341.** Asalieva E.Yu. Fischer–Tropsch synthesis with cobalt catalyst and zeolite multibed arrangement / E.Yu. Asalieva, E.V. Kulchakovskaya, L.V. Sineva, V.Z. Mordkovich, B.M. Bulychev // *Petroleum Chemistry*. — **2016**. — Vol. 56. — № 3. — P. 275–280.
- 342.** Jin Y. Preparation and performance of Co based capsule catalyst with the zeolite shell sputtered by Pd for direct isoparaffinic synthesis from syngas / Y. Jin, R. Yang, Y. Mori, J. Sun, A. Taguchic, Y. Yoneyama, T. Abe, N. Tsubaki // *Applied Catalysis A: General*. — **2013**. — Vol. 456. — P. 75– 81.
- 343.** Tsubaki N. Product control in Fischer–Tropsch synthesis / N. Tsubaki, K. Fujimoto // *Fuel Processing Technology*. — **2000**. — Vol. 62. — № 2–3. — P. 173–186.
- 344.** Anderson R.B. Catalysts for the Fischer–Tropsch Synthesis. Vol. 4 / R.B. Anderson, ed. By P.H. Emmet — NewYork: Van Nostrand Reinhold. **1956**.
- 345.** Iglesia E. Selectivity control and catalyst design in the Fischer–Tropsch synthesis: sites, pellets, and reactors / E. Iglesia, S. Reyes, R. Madon, S. Soled // *Advances in Catalysis*. — **1993**. — Vol. 39. — P. 221–302.
- 346.** Асалиева Е.Ю. Фазовый состав, физико-химические и каталитические свойства кобальт-алюминий-цеолитных систем / Е.Ю. Асалиева, Л.В. Синева, Е.А. Жукова, В.З. Мордкович, Б.М. Булычев // *Известия Академии наук. Серия химическая*. — **2015**. — Т. 10. — С. 2371-2376.
- 347.** Bouchy C. Fischer-Tropsch Waxes Upgrading via Hydrocracking and Selective Hydroisomerization / C. Bouchy, G. Hastoy, E. Guillon, J.A. Martens // *Oil&Gas Science and Technology*. — **2009**. — Vol. 64. — № 1. — P. 91–112.
- 348.** Пуцма М.Л. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / М.Л. Пуцма, ред. Дж. Рабо — Москва: Мир. **1980**. — 506 с.
- 349.** Šimáček P. Fischer–Tropsch product as a co-feed for refinery hydrocracking unit / P. Šimáček, D. Kubicka, M. Pospíšil, V. Rubáš, L. Hora, G. Šebor // *Fuel*. — **2013**. — Vol. 105. — P. 432–439.
- 350.** Villegasa J.I. Isomerization of n-butane to isobutane over Pt-modified Beta and ZSM-5 zeolite catalysts: Catalyst deactivation and regeneration / J.I. Villegasa, N. Kumara, T. Heikkiläb, V.-P. Lehtob, T. Salmia, D.Yu. Murzin // *Chemical Engineering Journal*. — **2006**. — Vol. 120. — № 1–2. — P. 83–89.
- 351.** Anderson B.G. An attempt to predict the optimum zeolite-based catalyst for selective cracking of naphtha-range hydrocarbons to light olefins / B.G. Anderson, R.R. Schumacher, R. van Duren, A.P.

Singh, R.A. van Santen // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — **2002**. — Vol. 181. — № 1–2. — P. 291–301.

352. Fonseca N. Influence of acidity on the H-Y zeolite performance in n-decane catalytic cracking: evidence of a series/parallel mechanism / N. Fonseca, F. Lemos, S. Laforge, P. Magnoux // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. — **2010**. — Vol. 100. — P. 249–263.

353. Whitmore F.C. Mechanism of the Polymerization of Olefins by Acid Catalysts / F.C. Whitmore // *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*. — **1934**. — Vol. 26. — P. 94–95.

354. Rahimi N. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review / N. Rahimi, R. Karimzadeh // *Applied Catalysis A: General*. — **2011**. — Vol. 398. — № 1–2. — P. 1–17.

355. Михайлова О.А. Текстурные и структурные свойства природных и модифицированных дисперсных систем (полиминеральные цеолитово-кремнистые породы) / О.А. Михайлова, Т.З. Лыгина, В.А. Гревцев, Ф.Л. Аухадеев // *Структура и динамика молекулярных систем*. — **2007**. — С. 360–363.

356. Сапелкина Т.В. Влияние химического модифицирования на физико-химические свойства цеолитсодержащих пород / Т.В. Сапелкина, М.П. Куликова, Б.К. Кара-Сал // *Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных регионов Центральной Азии. Эколого-экономические проблемы природопользования*. — **2016**. — Т. 4. — С. 112–118.