

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный технический университет»**

На правах рукописи



Маркова Мария Евгеньевна

**Рутений-железосодержащие катализаторы жидкофазного синтеза
Фишера-Тропша**

1.4.14. Кинетика и катализ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель кандидат химических наук,
доцент Степачёва А.А.

Тверь – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 История развития процесса.....	11
1.2 Влияние природы металла-катализатора на процесс синтеза Фишера-Тропша.....	14
1.3 Влияние промоторов на активность катализаторов синтеза Фишера-Тропша.....	16
1.4 Влияние природы носителя на активность катализаторов синтеза Фишера-Тропша.....	20
1.5 Влияние пористости и размера гранул катализатора на активность катализаторов синтеза Фишера-Тропша.....	23
1.6 Влияние размера частиц и структуры активных центров металлсодержащей фазы на активность катализаторов синтеза Фишера-Тропша.....	24
1.7 Явления, происходящие на поверхностях Fe и Ru в процессе синтеза Фишера-Тропша	25
1.7.1 Явления, происходящие на поверхности железа.....	25
1.7.2 Явления, происходящие на поверхности рутения.....	28
1.8 Механизмы синтеза Фишера-Тропша.....	30
1.9 Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера-Тропша.....	35
1.10 Условия проведения синтеза Фишера-Тропша.....	36
1.11 Основные методы синтеза гетерогенных катализаторов.....	39
1.11.1 Обзор методов синтеза катализаторов.....	39
1.11.2 Синтез гетерогенных катализаторов в сверх- и субкритических средах.....	42
1.11.3 Синтез катализаторов в среде субкритической воды.....	45

2. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ.....	48
2.1 Методика синтеза катализаторов.....	48
2.2 Методика проведения процесса жидкофазного синтеза Фишера-Тропша с использованием додекана в качестве растворителя.....	50
2.3 Хроматографическое исследование жидкой и газовой фазы жидкофазного синтеза Фишера-Тропша.....	52
2.4 Методика термогравиметрического анализа катализаторов.....	54
2.5 Методика исследования катализаторов методом инфракрасной спектроскопии.....	54
2.6 Определение удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота.....	55
2.7 Методика исследования катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии.....	55
2.8 Исследование катализаторов методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.....	56
2.9 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия образцов катализаторов.....	57
2.10 Методика исследования катализаторов методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбции СО.....	57
2.11 Методика исследования катализаторов методом хемосорбции водорода и оксида углерода (II)	58
2.13 Методика анализа синтезированных катализаторов методом рентгенфлуоресцентного анализа.....	58
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	59
3.1 Подбор условий синтеза катализаторов для жидкофазного синтеза Фишера-Тропша.....	59
3.1.1 Влияние температуры на пористую структуру носителя.....	59
3.1.2 Влияние давления на пористую структуру носителя.....	61
3.1.3 Влияние времени синтеза на полноту осаждения металла.....	63

3.1.4 Влияние соли-предшественника на полноту осаждения металла.....	64
3.1.5 Влияние концентрации минерализатора на полноту осаждения металла.....	65
3.1.6 Влияние введения структурного промотора и концентрации металла на размер частиц активной фазы.....	66
3.1.7 Стабильность полимера в ходе синтеза.....	68
3.1.7.1 Исследование носителя методом термогравиметрии.....	69
3.1.7.2 Исследование носителя методом инфракрасной спектроскопии.....	70
3.2 Тестирование катализаторов, синтезированных в субкритической воде, в жидкофазном синтезе Фишера-Тропша.....	72
3.3 Установление режима проведения процесса жидкофазного синтеза Фишера-Тропша.....	85
3.3.1 Изучение влияния скорости перемешивания на конверсию компонентов синтез-газа.....	86
3.3.2 Изучение влияния размера гранул катализатора на конверсию синтез-газа.....	89
3.4 Исследование влияния условий проведения процесса жидкофазного синтеза Фишера-Тропша в присутствии катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ.....	91
3.4.1 Исследование влияния массы катализатора.....	91
3.4.2 Исследование влияния температуры.....	94
3.4.3 Исследование влияния общего давления.....	99
3.4.4 Исследование влияния состава синтез-газа.....	103
3.5 Физико-химическое исследование катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ.....	105

3.5.1 Исследование катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота.....	106
3.5.2 Исследование катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии.....	109
3.5.3 Исследование катализаторов методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.....	112
3.5.4 Исследование катализаторов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии.....	115
3.5.5 Исследование катализаторов методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбции СО.....	119
3.5.6 Исследование катализаторов методом хемосорбции СО и Н ₂ ..	122
3.6 Математическое описание кинетики жидкофазного синтеза Фишера-Тропша.....	124
3.7 Влияние метода синтеза катализатора.....	132
3.8 Исследование влияния концентрации железа в катализаторе х%Fe-1%Ru-СПС-СВ на скорость и состав продуктов жидкофазного СФТ.....	136
3.9 Исследование стабильности работы катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ.....	141
3.10 Гипотеза о механизме.....	143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	147
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	149

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Впервые каталитический синтез углеводородов из CO и H₂ осуществлён французским химиком П. Сабатье (1902, метан) и российским химиком Е.И. Орловым (1908, этилен). В 1923 году Ф. Фишером и Х. Тропшем разработали метод, позволяющий получать широкий спектр газообразных, жидких и твердых продуктов, под названием синтез Фишера-Тропша (СФТ). Современные исследования в области СФТ направлены, в основном, на получение жидких углеводородов бензинового ряда с высоким выходом соответствующих соединений. Жидкофазный процесс СФТ с использованием высококипящего инертного растворителя позволяет контролировать стадию роста цепи и снизить вероятность образования побочных кислородсодержащих и низкомолекулярных продуктов. Интерес исследователей сосредоточен на разработке новых высокоэффективных и стабильных катализаторов для СФТ. Используемые в настоящее время каталитические системы имеют такие недостатки, как вымывание частиц активной фазы в ходе процесса, быстрая дезактивация за счет закоксовывания поверхности, чувствительность к составу синтез-газа и к присутствию воды. Актуальность работы состоит в разработке новых активных каталитических систем, обеспечивающих высокую селективность к углеводородам бензиновой фракции в жидкофазном процессе синтеза Фишера-Тропша.

Степень разработанности темы. На сегодняшний день процесс гидрирования оксидов углерода становится все более популярным. Так по данным базы Scopus выпускается от 500 до 800 публикаций, посвященных СФТ, в год. В настоящее время синтез Фишера-Тропша изучают G. Froment, B. Davis, G. Jacobs, E. Iglesia, Y. Li, N. Tsubaki, A. Khodakov, А. Ю. Крылова, А.А. Хасин, P.C. Яруллин, А.Л. Лapidус и др.

Целью работы является разработка и синтез моно- и биметаллических катализаторов в среде субкритической воды и исследование их каталитических свойств в жидкофазном процессе Фишера-Тропша.

Задачи исследования:

1. Подбор условий и синтез активных, стабильных моно- и биметаллических катализаторов в среде субкритической воды для жидкофазного процесса Фишера-Тропша.
2. Исследование влияния состава и структуры катализаторов на конверсию синтез-газа и выход углеводородов бензиновой фракции.
3. Изучение влияния параметров СФТ на скорость и выход углеводородов C_5 - C_{11} и выявление основных кинетических закономерностей.
4. Исследование структуры и состава наиболее активных катализаторов.
5. Выдвижение гипотезы о механизме процесса и математическое моделирование кинетики жидкофазного СФТ в присутствии гетерогенных катализаторов, синтезированных в среде субкритической воды.

Научная новизна работы. С помощью ряда физических методов исследования впервые было установлено, что предложенный в работе синтез каталитических систем в условиях субкритической воды позволяет получить катализаторы, характеризующиеся высокой доступностью каталитически активных центров, высокой стабильностью частиц активной фазы к вымыванию и агрегации. Определено влияние параметров синтеза катализаторов на состав и структуру носителя и активной фазы и подобраны оптимальные условия. На основе экспериментальных данных впервые сформулированы принципы протекания жидкофазного процесса СФТ на каталитически активных металлсодержащих наночастицах, полученных в среде субкритической воды. Предложена гипотеза о механизме и новая математическая модель кинетики жидкофазного СФТ, с высокой степенью сходимости описывающая процессы расходования реагентов, образования продуктов, а также ингибирование катализаторов.

Теоретическая значимость работы. Результаты исследования вносят вклад в теоретические представления о принципах формирования металлсодержащих каталитически активных частиц в мезопорах полимерного носителя в условиях субкритической воды.

Практическая значимость работы. Синтез новых катализаторов, обладающих высокой активностью, стабильностью, позволит усовершенствовать существующие технологии СФТ для получения жидких алканов бензиновой фракции.

Методология и методы исследования. Синтез катализаторов проводился методом осаждения в среде субкритической воды при температуре 200 °С, давлении водорода 6 МПа. Физико-химический анализ синтезированных образцов проводился с использованием методов термогравиметрического анализа, низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, хемосорбции СО и Н₂. Исследование каталитической активности синтезированных образцов проводилось в жидкофазном синтезе Фишера-Тропша с использованием н-додекана в качестве растворителя в диапазоне температур 150-250 °С, давлений 0,5-4,0 МПа. Анализ газовой фазы проводился методом газовой хроматографии, жидкая фаза исследовалась методом газовой хроматографии и газовой хроматомасс-спектрометрии.

Положения, выносимые на защиту: подходы к синтезу моно- и биметаллических катализаторов методом осаждения в среде субкритической воды; состав, структура и морфология железо- и рутенийсодержащих катализаторов, синтезированных в субкритической воде; данные по активности и селективности полученных катализаторов в гидрировании СО в среде н-додекана; кинетические закономерности и гипотеза о механизме синтеза Фишера-Тропша в среде н-додекана в присутствии катализаторов, синтезированных в субкритической воде; математическая модель кинетики гидрирования СО в среде н-додекана в присутствии катализаторов, синтезированных в субкритической воде.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного аналитического оборудования, воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами исследования. Результаты работы проходили

рецензирование перед публикацией и неоднократно обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях: II Российский конгресс по катализу РОСКАТАЛИЗ (Нижний Новгород, 2017), XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (Архангельск, 2020), 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (Москва, 2018); 18th IUPAC International Symposium on MacroMolecular Complexes (ММС-18) (Москва, 2019); 5-я Школа молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (Красноярск, 2021)

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 16 печатных изданиях, включая 8 статей, изданных в журналах, индексируемых в базе данных Web of Science или Scopus, 2 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 5 тезисов докладов на конференциях, 1 патент на изобретение.

Личный вклад соискателя. Автором проведены обзор литературных данных по теме диссертации, подбор условий и синтез каталитических систем методом осаждения в условиях субкритической воды; исследование катализаторов методами ИК-спектроскопии; ТГ анализа; РФЭС; кинетические исследования жидкофазного процесса СФТ. Постановка задач; обсуждение результатов кинетических экспериментов; интерпретация данных физико-химического исследования катализаторов; подготовка публикаций проводились при непосредственном участии автора работы.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), описания методов и методик (гл. 2), изложения результатов исследования и их обсуждения (гл. 3), выводов и списка цитируемой литературы (220 наименований). Работа изложена на 171 странице, содержит 72 рисунка, 19 формул и уравнений и 30 таблиц.

Работа проводилась в рамках проектов РФФИ (проект 17-08-00609), СТАРТ (Договор 3009ГС1/45271 от 03.04.2019), УМНИК (Договор 39ГУ/2020 от 04.07.2020).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Нефтегазовая промышленность является одной из самых крупных отраслей экономики Российской Федерации. По оценкам экспертов вклад данной отрасли в формирование Федерального бюджета составляет около 50%, но по прогнозам Счетной палаты РФ, эта цифра будет уменьшаться [1-4]. На сегодняшний день нефтяной комплекс насчитывает более 290 организаций нефтедобычи и нефтепереработки [5]. Запасы разведанных нефтяных и нефтегазовых месторождений на данный момент составляют более 30 миллиардов тонн (12% от мировых запасов нефти). Основываясь на темпах нефтедобычи и нефтепереработки, различные эксперты оценивают обеспеченность нефтяными запасами в 30-50 лет [5-11]. Однако, большинство нефтяных месторождений находится в труднодоступных, отдаленных районах, что сказывается на себестоимости нефтедобычи, а, следовательно, на ее рентабельности. Также необходимо отметить сравнительно низкое качество добываемой нефти, которое отражается на ее рыночной цене [5].

В связи с этим внимание ученых направлено на развитие технологий получения альтернативных источников энергии. Кроме того, интерес исследователей вызывает ряд процессов под общим названием синтез Фишера-Тропша (СФТ), который заключается в производстве углеводородов из синтез-газа (смеси CO и H₂), полученного из каменного угля (CTL – Coal-to-liquid), природного и сопутствующих газов (GTL – Gas-to-liquid) и биомассы (BTL – Biomass-to-liquid) [12-20].

1.1 История развития процесса

Первые исследования по конверсии монооксида углерода провели в середине XIX века Л.Монд, М. Бертло, С. Лозанич и Ж. Иоцич. В 1902 г. П. Сабатье и Ж. Сандеран из смеси водорода и СО впервые синтезировали метан на никелевых катализаторах при атмосферном давлении и температуре 200 – 300 °С. В то же время, Е.И. Орлов установил, что из СО и Н₂ на палладий-никелевом катализаторе при 95 – 100 °С и атмосферном давлении синтезируется этилен, это открытие подтвердило теорию А.М. Бутлерова о существовании свободных метиленовых радикалов [21].

Реакция между оксидом углерода и водородом, катализируемая оксидами кобальта и осмия с добавлением щелочи была впервые осуществлена в 1913 г. на Баденской анилиновой фабрике (Германия) при температуре процесса 300-400 °С и давлении 10-20 МПа [22]. Продукты реакции представляли собой смесь кетонов, альдегидов, спиртов и кислот с незначительным количеством углеводородов. В 1922 году Ф. Фишер и Г. Тропш провели гидрирование СО в присутствии подщелоченных железных катализаторов при давлении 15 МПа и температуре 400 – 450 °С, при этом были получены кислородсодержащие продукты. Этот процесс был назван «Synthol», позднее его назвали процессом Фишера-Тропша. Годом позже эти же ученые выявили, что в качестве катализаторов данного процесса можно использовать железные стружки, обработанные щелочью. В 1925 г. впервые был проведен подобный синтез жидких и твердых углеводородов при низком давлении на железоцинковых катализаторах. Основной недостаток этих катализаторов – быстрая потеря активности. Дальнейшие исследования по использованию катализаторов в промышленных масштабах многие ученые проводили в присутствии никелевых, кобальтовых и железных каталитических систем [22-26].

В 1936 г. Пихлер наблюдал увеличение срока службы рутениевого катализатора при повышенном давлении до 1.5 МПа во время синтеза твердых

парафинов из смеси CO и H₂ [27]. Разработка железных катализаторов завершилась в 1943 г. в Шнарцхайде при проведении сравнительных испытаний, которые показали, что железные катализаторы обладают высокой активностью, низкой стоимостью, большой стабильностью и гибкостью при выборе условий проведения синтеза по сравнению с кобальтсодержащими катализаторами. Однако, эти катализаторы не были протестированы в промышленных установках [28].

С 1936 г. были введены первые промышленные установки по производству насыщенных углеводородов при обычном давлении и относительно низкой температуре (200 °C) на кобальтовых катализаторах. До 1945 г. процесс Фишера-Тропша осуществлялся на установках в Германии, Франции и на Дальнем Востоке (в том числе в Японии). Применявшиеся катализаторы были приготовлены путем осаждения нитратов и имели массовое соотношение: Co (100 частей), TiO₂ (5 частей), MgO (8 частей), кизельгур (200 частей). Процесс производства насыщенных неразветвленных углеводородов проводили в реакторах с неподвижным слоем катализатора при давлении до 1 МПа. Полученный продукт имел следующий фракционный состав: 46% бензиновой фракции, 23% дизельной фракции, 3% масел и 28% восков. Начиная с 1935 г., в Великобритании, в области синтеза Фишера-Тропша работала фирма British Fuel Research Station, которая изучала синтез углеводородов из синтез-газа при атмосферном давлении в присутствии кобальтовых и железных катализаторов при среднем давлении [22, 29-33].

В послевоенные годы компания ARGE (Arbeitsgemeinschaft Ruhrchemie und Lurgi) изучала процесс СФТ в промышленных масштабах в реакторах с неподвижным слоем осажденного железного катализатора, состоящего из Fe, SiO₂, K₂O и Cu. При этом получаемый продукт состоял из бензинов (32%), дизельного топлива (21%) и твердых парафинов (47%). В США несколько компаний исследовало влияние железных катализаторов на состав продуктов СФТ с использованием реакторов с псевдоожиженным слоем. Результатом этих исследований стал процесс фирмы Kellogg с выходом бензиновой фракции до 70%.

В промышленном масштабе процессы фирм ARGE и Kellogg были введены в 1955 г. на предприятии Sasol в Южной Африке. В дальнейшем, на базе этих процессов был разработан процесс Sasol/Synthol с подвижным слоем катализатора мощностью примерно 2 млн. т /год. В 70-е годы фирма Shell объединила СФТ с процессом гидрокрекинга, что позволило повысить выход дизельной фракции. В 1983 г. в Амстердаме была построена пилотная установка СФТ, а в 1993 г. в Бинтулу (Малайзия) запустили в эксплуатацию завод с мощностью до 500 тыс. т/г [34-37].

На сегодняшний день промышленная реализация синтеза Фишера-Тропша, как правило, представляет собой проекты GTL, направленные на получение жидких углеводородов, в первую очередь, топливных фракций. Такие проекты сосредоточены в странах Ближнего Востока, Латинской Америки и Восточной Азии. Крупнейшие нефтедобывающие и нефтеперерабатывающие компании – Exxon Mobil, Shell, Conoco Phillips, Chevron, Statoil, Syntholeum и т.д. – на данный момент в различных вариантах используют технологию Газ-в-жидкость (GTL-Gas-to-liquid) [15]. В России собственных компаний по производству синтетических жидких топлив пока не существует, хотя данная технология и привлекает внимание нефтегазовых компаний [37, 38]. Возобновление интереса к СФТ началось в 2000-х годах. На сегодняшний день процесс гидрирования оксидов углерода становится все более популярным. Так по данным базы SCOPUS в год выпускается от 500 до 800 публикаций, посвященных СФТ. В настоящее время синтез Фишера-Тропша изучают G. Froment, B. Davis, G. Jacobs, E. Iglesia, Y. Li, N. Tsubaki, A. Khodakov, А. Ю. Крылова, А.А. Хасин, Р.С. Яруллин, А.Л. Лapidус и др.

Синтез Фишера-Тропша представляет собой процесс гидрирования CO с последующим удлинением углеродной цепи. Продуктами процесса являются линейные и разветвленные алканы, алкены, циклоалканы и циклоалкены и ароматические, а также кислородсодержащие соединения. Как правило, СФТ осуществляется в трехфазной системе, где в качестве газовой фазы выступает синтез-газ и легкие углеводороды, твердой фазой является катализатор, а жидкой

– углеводороды C_5 - C_{12} . Помимо вышеперечисленных продуктов в СФТ могут образовываться тяжелые воски. Молекулярно-массовое распределение продуктов зависит как от типа реактора и условий проведения синтеза, так и от природы и структуры катализатора [39].

1.2 Влияние природы металла-катализатора на процесс синтеза Фишера-Тропша

Эффективность различных металлов-катализаторов в СФТ прежде всего зависит от природы адсорбции CO и H_2 на их поверхности. В зависимости от электронной структуры металлов чаще всего оксид углерода адсорбируется в диссоциативной форме и происходит разрыв π -связи между C и O . При этом взаимодействие металла и атома кислорода происходит в результате колебательной деформации связей $M-C-O$. Причем в мостиковых формах адсорбции данный процесс проходит легче, чем в линейных [37]. Для диссоциативной хемосорбции молекул CO и H_2 в СФТ наиболее пригодны переходные металлы имеющие $3d$ - и $4f$ -электроны, а также их соединения (нитриды, карбиды и т. д.) [40].

На основании литературных данных [41-44] можно утверждать, что переходные металлы III–VI групп Периодической таблицы не проявляют каталитической активности в СФТ. Несмотря на то, что на них довольно легко осуществляется диссоциативная адсорбция CO , такие металлы склонны к образованию высокостабильных оксидов, которые не восстанавливаются при типичных условиях синтеза. Кроме того, металлы IB и IIB групп, а также Pt , Pd и Ir не способствуют диссоциативной адсорбции CO и, следовательно, не проявляют высокой активности в СФТ. Наибольшей каталитической активностью обладают Ru , Ni , Co и Fe .

Рутений является наиболее активным металлом, позволяющим проводить низкотемпературный газофазный процесс ФТ. Он проявляет каталитическое действие уже при $100\text{ }^\circ C$. При повышенном давлении в присутствии рутениевого

катализатора образуются парафины с высокой молекулярной массой [45-49]. Однако рутений вследствие своей дороговизны не находит промышленного применения в СФТ.

Среди возможных катализаторов СФТ, никелевые катализаторы обладают высокой гидрирующей активностью и уже при атмосферном давлении катализируют реакцию гидрирования СО в метан. При высоком давлении никель переходит в летучий $\text{Ni}(\text{CO})_4$, в результате чего происходит «вымывание» активной фазы [45, 50, 51]. Поэтому никелевые катализаторы в промышленности применяются ограниченно для получения метана.

Кобальт, как металл-катализатор, обладает высокой активностью в СФТ, но часть СО в результате гидрирования неизбежно превращается в метан. Повышение температуры приводит к резкому ускорению этой реакции, поэтому кобальтовые катализаторы, как правило, используют в низкотемпературном процессе. Наиболее часто кобальтовые катализаторы используют при давлении 1-50 атм и температуре 180 - 250 °С. В данных условиях использование кобальтовых катализаторов приводит к образованию линейных парафинов, снижая выход олефинов и кислородсодержащих соединений [45, 52-54].

Железные катализаторы проявляют активность в интервале температур 200 - 360 °С, и позволяют получать широкий диапазон продуктов: парафины, низшие α -олефины, спирты. Вследствие более низкого сродства к водороду железосодержащие катализаторы снижают скорость метанообразования. Кроме того, железо значительно ускоряет реакцию конверсии водяного газа, что позволяет более эффективно использовать синтез-газ, получаемый из угля или биомассы, в котором соотношение СО/Н₂ ниже 1:2 [55], тогда как применение кобальтовых катализаторов целесообразно при использовании синтез-газа, полученного из метана, и, соответственно более богатого водородом. Также, железосодержащие катализаторы подвержены быстрой деактивации за счет образования углеродных отложений на поверхности, а также ингибируются водой, являющейся одним из продуктов при получении углеводородов [56, 57].

1.3 Влияние промоторов на активность катализаторов синтеза Фишера-Тропша

Промоторы – это модифицирующие добавки, которые вводят в состав катализатора для достижения высокой активности, селективности и стабильности. Промоторы, как правило, не обладают самостоятельно каталитической активностью, однако улучшают свойства каталитически активного металла при добавлении к нему.

По принципу действия для повышения активности катализаторов синтеза Фишера–Тропша промоторы можно разделить на структурные и энергетические [58]. Структурные промоторы позволяют значительно увеличить поверхность катализатора, тем самым повышая дисперсность металла, а, следовательно, и число активных центров катализатора. Добавление структурных промоторов приводит к значительному увеличению выхода высокомолекулярных парафинов – синтетических церезинов [59]. Энергетические промоторы способствуют снижению энергии активации, увеличивают скорость реакции и влияют на молекулярно-массовое распределение продуктов. Кроме того, энергетические промоторы значительно повышают способность каталитически активных металлов к восстановлению [56]. В качестве энергетических промоторов используют: оксиды щелочных и редкоземельных металлов, оксиды лантаноидов и актиноидов, благородные металлы VIII группы.

Так, например, добавление в железо– и кобальтсодержащие катализаторы оксидов щелочных металлов влияет на термодинамику процесса адсорбции CO и H₂, снижая теплоту адсорбции монооксида углерода. Это приводит к ускорению реакций конверсии CO, при этом увеличивается средняя молекулярная масса продуктов, снижается скорость метанообразования, увеличивается соотношение алкены/алканы, растет выход кислородсодержащих соединений [22]. Снижение теплоты адсорбции реагентов на поверхности катализатора способствует снижению температуры гидрирования CO.

Для железных катализаторов в качестве промоторов наиболее часто используются ионы щелочных металлов, которые влияют на электронную структуру железа, промотируют хемосорбцию СО и ингибируют адсорбцию Н₂, снижая при этом скорость СФТ, но повышая молекулярную массу образующихся продуктов и выход олефинов. Кроме того, было установлено, что ионы Na⁺ и K⁺ увеличивают активность железных катализаторов как в СФТ, так и в конверсии водяного пара, тогда как Cs⁺, Rb⁺ и Li⁺ при низком содержании СО могут действовать как каталитические яды [60-62]. Промотирующее действие марганца для железных катализаторов заключается в увеличении дисперсности металла, а также в повышении селективности по отношению к легким алкенам [63, 64].

Промотирование железосодержащих катализаторов калием приводит к увеличению скорости и изменению распределения продуктов синтеза Фишера-Тропша, а именно, к увеличению выхода альдегидов и разветвленных углеводородов, подавлению процессов гидрирования и изомеризации олефинов. Также отмечается уменьшение образования метанола [65].

Результаты исследования влияния промотирования железосодержащих катализаторов на углеродных нанотрубках щелочными металлами, показали, что добавление лития снижает температуру восстановления частиц железа, в то время как модификация натрием и калием затрудняет формирование активных центров катализаторов из-за увеличения температуры восстановления. Следует отметить, что добавление этих промоторов привело к увеличению размеров кристаллов оксида железа и уменьшению площади поверхности по сравнению с непромотированными катализаторами [66].

Добавление меди и рутения способствует увеличению дисперсности активной фазы, приводя к увеличению удельной площади поверхности, что в свою очередь приводит к увеличению числа активных центров на поверхности катализатора. При этом наблюдаются более высокие показатели стационарной скорости в газофазном СФТ [67, 68]. Следует отметить, что модификация поверхности медью подавляет спекание частиц железа вследствие

снижения температуры восстановления, тем самым повышая стабильность катализатора [66, 69 - 71].

Катализаторы на основе железа, промотированные никелем, показывают более высокую активность при конверсии CO по сравнению с монометаллическими каталитическими системами. Добавление никеля увеличивает скорость восстановления железа, блокируя возможность образования карбидов. При этом происходит сдвиг селективности в сторону образования метана и легких углеводородов так как никель облегчает диссоциативную адсорбцию водорода и обладает более высокой гидрирующей активностью. Кроме того, блокирование образования карбидов приводит к уменьшению возможности роста цепи [72].

Биметаллические кобальт-железные катализаторы, синтезированные гидротермальным методом, показали высокую степень конверсии CO и сдвиг селективности к легким олефинам C₂-C₄, что объясняется высокой площадью поверхности и структурой активной фазы, состоящей из карбида Хэгга и металлического кобальта [73].

Повышение активности катализатора происходит при промотировании катализатора Co/SiO₂ оксидом MnO. При этом на поверхности катализатора появляется фаза смешанной шпинели, имеющей состав (Co_{1-x}Mn_x)₃O₄. В этом случае марганец выступает и как структурный, и как энергетический промотор, увеличивая дисперсность кобальта и снижая температуру процесса [74]. Схожие эффекты наблюдаются при модификации железосодержащих катализаторов [69].

Каталитические свойства кобальтовых катализаторов также улучшают оксиды редкоземельных элементов [75]. Действие таких промоторов состоит в снижении кислотности носителя и ускорении диссоциации CO. Использование оксидов лантаноидов и актиноидов в качестве промоторов для кобальтсодержащих катализаторов приводит к увеличению выхода изо-углеводородов и увеличивает стабильность катализаторов и их селективность по отношению к алкенам [76]. Введение в состав кобальтовых катализаторов небольших количеств благородных металлов ведет к изменению их физико-

химических и каталитических свойств. Благородные металлы легко адсорбируют водород в диссоциативной форме, значительно облегчая восстановление оксидов активного металла на поверхности катализатора [77]. Интересно отметить, что добавление небольших количеств рутения к кобальтовому катализатору увеличивает как степень восстановления кобальта, так и его активность, тогда как добавка платины или палладия снижает активность, также увеличивая степень восстановления металла [78]. Для кобальтовых катализаторов наиболее типичной добавкой является рений, который увеличивает дисперсию металла, предотвращая агломерацию оксидных частиц во время кальцинации катализатора [79].

Для увеличения активной поверхности для катализаторов СФТ часто используют добавки трудно восстанавливаемых оксидов металлов (MnO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , HfO_2 , MgO , Al_2O_3 , TiO_2 и другие) [37]. Эти соединения, как правило, выступают в качестве структурных промоторов. В других случаях используют нанесение покрытий модификаторов на поверхность каталитических систем.

Модификация поверхности железосодержащего катализатора на основе оксида кремния цеолитом SBA-15 приводит к увеличению выхода изоалканов и ароматических углеводородов за счет эффекта пространственного ограничения и уникальной пористой структуры цеолитной оболочки, которая может эффективно усиливать гидрокрекинг / изомеризацию длинноцепочечных углеводородов [80, 81].

Влияние различных углеродных покрытий на структуру железосодержащих катализаторов рассматривалось Ма и др. Было продемонстрировано, что пористая графеновая оболочка вокруг наночастиц ингибирует их агрегацию и улучшает стабильность катализаторов, в то время как аморфная графитовая оболочка не может эффективно защитить катализатор от окисления и агрегации частиц [82].

Оксид кремния является наиболее часто используемым структурным промотором для катализаторов на основе железа. Промотирование оксидом кремния изначально предназначено для повышения механической прочности катализатора, однако этот модификатор оказывает влияние на физико-химические

свойства и производительность каталитических систем. В частности, сообщалось, что присутствие SiO_2 приводит к увеличению дисперсности, а также уменьшению степени восстановления и науглероживания. Во время термической обработки происходит образование структуры Fe-O-Si, которая препятствует агломерации частиц железа, чем объясняется высокое дисперсное состояние оксидов железа [83].

1.4 Влияние природы носителя на активность катализаторов синтеза Фишера-Тропша

Выбор носителя, который стабилизирует наночастицы каталитически активных металлов, является одним из важнейших аспектов в синтезе Фишера-Тропша. Роль носителей сходна с ролью структурных промоторов, они обеспечивают высокую дисперсность металла и большую удельную площадь поверхности катализатора. Структура поверхности носителя и размер его пор существенно влияют на дисперсность металла, его способность к восстановлению и коэффициент диффузии реагентов. Кроме того, носитель может проявлять собственное каталитическое действие. Природа носителя и его физико-химические свойства оказывают сильное влияние на активность катализаторов СФТ и молекулярно-массовое распределение продуктов. Предположительно взаимодействие металла и носителя осуществляется за счет переноса заряда, приводя к возникновению частично положительного заряда на металле [84]. При этом известно, что для катализаторов СФТ одним из ключевых факторов является слабое взаимодействие носителя с активным металлом [85, 86]. Наиболее изученными носителями для катализаторов синтеза Фишера-Тропша являются силикагель, алюмосиликаты, оксиды алюминия, титана, магния и циркония, цеолиты. В некоторых работах изучалось влияние инертных носителей – углерода и полимеров. При этом использование Al_2O_3 , SiO_2 и TiO_2 в качестве носителей наиболее предпочтительно для синтеза C_{5+} углеводородов [87].

Аморфный оксид кремния обладает слабыми кислотными свойствами и практически не взаимодействует с нанесенным на него металлом. Однако промышленный силикагель проявляет большую кислотность за счет присутствия примеси оксида алюминия [87]. Силикагель наиболее часто используется в качестве носителя для катализаторов СФТ. Он обеспечивает высокую дисперсность металла, а, следовательно, высокую активность катализаторов. При этом силикагель не образует поверхностных соединений с адсорбированным металлом, поэтому катализаторы на основе оксида кремния наиболее селективны к углеводородам C_{5+} . Например, использование силикагеля, как правило, способствует формированию на поверхности носителя частиц Co_3O_4 , который легко восстанавливается при температуре ниже $450\text{ }^\circ\text{C}$ [88].

Оксид алюминия обладает выраженной льюисовской кислотностью, при этом наблюдается сильное взаимодействие металл-носитель. Это сказывается на дисперсности активного металла и его способности к восстановлению. Чтобы решить данную проблему используются различные модификаторы [89, 90].

Большое внимание в настоящее время уделяется носителям, для которых характерно сильное взаимодействие металл-носитель [91]. Примером такого носителя является оксид титана (IV). Катализаторы на его основе проявляют очень высокую, почти атомную, дисперсность металла. Кристаллы металла на поверхности катализатора оказываются окружены ансамблем частиц TiO_x , полученных из носителя [92, 93].

Наиболее сильное влияние носители оказывают на диспергированные в них частицы кобальта. Бартоломью и Реуэль в своей работе [94] показали, что селективность по отношению к жидким углеводородам для кобальтовых катализаторов увеличивается в ряду $Co/MgO < Co/C < Co/Al_2O_3 < Co/SiO_2 < Co/TiO_2$.

В качестве носителей для катализаторов СФТ активно изучаются мезопористые кремниевые и цеолитные материалы. Отличительными характеристиками таких носителей являются узкое распределение пор по

размерам, высокая площадь поверхности и возможность контроля кислотно-основных свойств. Например, мезопористые оксиды кремния увеличивают активность кобальтовых катализаторов, а также повышают выход жидких углеводородов [95-98]. В свою очередь цеолиты при сравнительно низких температурах катализируют вторичные реакции алкенов, образующихся в результате СФТ. Благодаря жесткой структуре и наличию полостей определенного размера, цеолитные катализаторы обеспечивают селективность превращений за счет стерических ограничений на размер и форму реагента или продукта. Кислотные свойства цеолитов, помимо прочего, могут способствовать таким реакциям, как изомеризация, ароматизация и вторичный крекинг продуктов СФТ, а, следовательно, вносят большой вклад в молекулярно-массовое распределение финальной углеводородной смеси [99 - 101]. Кислотность носителя также оказывает влияние на длину цепи. Известно, что уменьшение кислотности цеолитов приводит к формированию легких углеводородов, при этом значительно сокращается выход нормальных алканов [102]. Таким образом, цеолитные носители с высоким содержанием кислотных центров способствуют получению высокооктановых углеводородов бензинового ряда. Однако цеолитные системы быстро деактивируются в результате закоксовывания. Введение переходных металлов в структуру цеолита позволяет значительно повысить стабильность и активность катализаторов [103, 104].

Углеродные материалы так же в последнее время привлекают все большее внимание в качестве носителей для катализаторов СФТ. Пористые углеродные носители обладают такими преимуществами как химическая устойчивость, высокая электро- и теплопроводность, механическая стабильность, легкость в приготовлении и обработке. По сравнению с мезопористым оксидом кремния, углеродные материалы более устойчивы к потере структуры вследствие воздействия воды [105 - 107]. Использование нанопористых углеродных материалов, таких как углеродные нанотрубки, нановолокна и наносферы, приводит к увеличению селективности процесса по отношению к тяжелым

углеводородам. Кроме того, такие катализаторы устойчивы к деактивации, улучшают восстанавливаемость нанесенных частиц активного металла и предотвращают агрегацию металлических частиц [108].

1.5 Влияние пористости и размера гранул катализатора на активность катализаторов синтеза Фишера-Тропша

На каталитическую активность катализаторов синтеза Фишера-Тропша значительное влияние оказывают размер пор носителя, диаметр частиц активной фазы, а также кристаллическое состояние и степень окисления металла-катализатора. Особенно это влияние заметно для кобальтсодержащих катализаторов.

Пористость носителя – это один из ключевых факторов для создания катализаторов СФТ. Она отвечает за дисперсность активного металла, что в свою очередь облегчает его восстановление. Кроме того, размер пор катализатора в большой степени влияет и на молекулярно-массовое распределение продуктов [98, 107-109]. Например, использование носителей с большим размером пор повышает селективность катализатора по отношению C_{5+} углеводородам [56, 110]. При использовании цеолитов в качестве носителя активной фазы длина углеродной цепи продуктов обусловлена диаметром каналов и полостей пористого материала [99]. Микропористые носители, наоборот, приводят к формированию низкомолекулярных продуктов. Так, например, Андерсон [111] выявил, что уменьшение диаметра пор катализатора приводит к росту селективности по метану. Автор связал этот факт с ограничениями массопереноса. Однако, Лапшевич в своей работе [112] предположил, что зависимость массового распределения продуктов от размера пор носителя с большей вероятностью связана с изменениями в механизме адсорбции СО и водорода. Наиболее оптимальными признаны носители с мезопористой структурой с размером пор 4-50 нм.

Также важную роль в распределении продуктов СФТ играет размер гранул (пеллет) катализатора. Так, Иглесия [107] выявил, что диаметр гранул катализатора > 0.36 мм ведет к росту селективности процесса по отношению к углекислому газу и метану. Кроме того, большие размеры пеллет (1-3 мм) увеличивают диффузионное торможение, тем самым снижая скорость реакции [113].

1.6 Влияние размера частиц и структуры активных центров металлсодержащей фазы на активность катализаторов синтеза Фишера-Тропша

Большинство исследований указывают на то, что синтез Фишера-Тропша является структурно чувствительным процессом [114], т.е. в большой степени зависит от структуры активных центров катализатора, а также, от размера частиц каталитически активной фазы.

Так, например, изучение структуры активных центров железосодержащих катализаторов показало, что железо в катализаторе, как правило, присутствует в виде комбинации различных соединений, таких как металлическое железо, оксиды железа и карбид железа. При этом до сих пор исследователи не пришли к единому мнению о структуре активных центров. Наиболее часто склоняются к тому, что каталитическую активность в железных катализаторах проявляют либо Fe_3O_4 , либо карбидная фаза [115 - 117].

Исследование строения активных центров кобальтсодержащих катализаторов показало, что каталитическое действие обусловлено наличием частиц металлического кобальта. При этом оксидная фаза не катализирует процесс ФТ, однако может ускорять некоторые побочные и вторичные реакции, например, конверсию водяного газа, изомеризацию олефинов и гидрогенолиз [79, 118, 119]. Карбиды кобальта, в свою очередь, приводят лишь к деактивации катализатора [120, 121].

Изучение кристалличности активной фазы проводилось, в основном, для кобальтовых катализаторов [122 - 124]. Известно, что кобальт, как правило, формирует две кристаллические фазы: кубическую гранцентрированную и гексагональную. При этом гексагональная структура является более активной по сравнению с кубической, способствует увеличению конверсии СО и росту селективности по отношению к C_{5+} углеводородам за счет большего количества дефектов гексагональных частиц кобальта [125].

Влияние размера частиц активной фазы на активность катализаторов и селективность к продуктам СФТ изучалось для кобальтовых катализаторов Безмером и соавторами [126] в диапазоне от 2.6 до 27 нм. Было показано, что скорость процесса и молекулярно-массовое распределение продуктов СФТ не зависит от размера частиц металла с диаметром более 8 нм. В тоже время уменьшение диаметра частиц активной фазы менее 6 нм приводит к уменьшению скорости процесса [127, 128]. Для рутениевых катализаторов появляется сильная зависимость активности от размера частиц менее 10 нм. Здесь также наблюдается снижение скорости конверсии СО с уменьшением размера частиц, при этом время пребывания на поверхности увеличивается [129, 68].

1.7 Явления, происходящие на поверхностях Fe и Ru в процессе синтеза Фишера-Тропша

Так как в данная работа посвящена исследованию рутений- и железосодержащих каталитических систем, более подробный анализ литературных данных о механизмах процессов, протекающих на поверхности, был проведен для этих металлов.

1.7.1 Явления, происходящие на поверхности железа

Для изучения механизмов, происходящих на железосодержащих катализаторах, используют упрощенную модель из чистого железа. Как

экспериментальные, так и вычислительные методы выявили, что наиболее стабильной является поверхность железа с индексом Миллера (110), которая часто используется для моделирования механизмов синтеза Фишера-Тропша.

Последовательная диссоциативная адсорбция малых молекул (CO , CH_4 и C_2H_6) на поверхности Fe (110) в синтезе Фишера-Тропша изучалась с помощью спин-поляризованной теории функционала плотности группой Li и др. [130]. На поверхности Fe (110) для CH_4 и C_2H_6 предпочтительна полная диссоциативная адсорбция с низкими энергетическими барьерами (0,69 и 0,65 эВ, соответственно), характеризующаяся сильной экзотермичностью процесса (2,47 и 3,17 эВ, соответственно), предотвращающей возможность протекания обратных реакций. Предварительное нанесение углерода и водорода на поверхность способствует образованию CH_4 и C_2H_6 за счет значительного снижения энергетических барьеров.

На поверхности Fe (100) диссоциативный механизм адсорбции CO энергетически более благоприятен, чем активация CO с помощью H . Кроме того, взаимодействие между двумя фрагментами CH_x имеет более высокий энергетический барьер, чем их гидрирование. Это указывает на то, что образование метана на этой поверхности более предпочтительно [130].

Li и др. для исследования диссоциации CO и образования связей C-C использовали плоскую и ступенчатую поверхности (Fe (710), состоящую из Fe (100) и Fe (110) (Рисунок 1.1).

Для адсорбции CO более предпочтительным является участок 4F1 вблизи ступени. При этом прямая диссоциация термодинамически и кинетически более выгодна, чем образование HCO и COH при активации водородом. Диффузия углерода по поверхности на участок 4F3 в подповерхностное пространство является термодинамически неблагоприятной, однако возможной при высокой степени углеродного покрытия. Прямая диссоциация CO имеет гораздо более низкий энергетический барьер, чем прямое образование CO_2 , следовательно образование воды является единственным путем удаления поверхностного O .

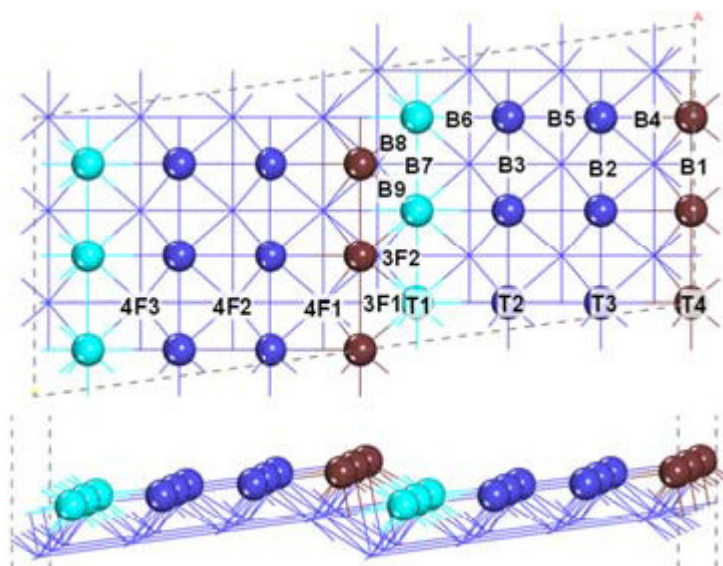


Рисунок 1.1 – Вид поверхности Fe (710) сверху и сбоку с возможными адсорбционными центрами [131]

Li с соавторами было рассчитано последовательное гидрирование углерода на поверхности Fe (710) с образованием CH_4 , а также образование связи между мономерами $\text{CH}_x + \text{CH}_x$ и рост цепи путем встраивания CO. В реакциях гидрирования C до CH и CH_2 кажущийся энергетический барьер ниже, чем введение CO с образованием HCO и COH. После образования CH_3 путем последовательного гидрирования взаимодействие $\text{CH}_3 + \text{CH}_3$ с получением этана ингибируется высоким кажущимся барьером (1,84 эВ). Участок ступени увеличивает барьер образования CH_4 с 0,90 эВ для Fe (100) до 1,21 эВ для Fe (710), что сопоставимо с барьером для встраивания CO в CH_3 на террасе (1,28 эВ). Кроме того, сильная экзотермическая диссоциация CH_3CO делает процесс образования $\text{CH}_3 + \text{CO}$ в $\text{CH}_3\text{C} + \text{O}$ термодинамически более вероятным. Образовавшийся CH_3C может рассматриваться как радикал RC, который участвует в дальнейшем росте цепи путем гидрирования до RCH_2 с последующим образованием RCH_2CO . Поскольку образование CH_4 и образование CH_3C , а также науглероживание железа имеют близкие кажущиеся барьеры (1,21, 1,28 и 1,44 эВ), состав продуктов полностью зависит от концентраций частиц на поверхности. Чтобы получить высокую селективность для образования связи C-C

с последующим ростом цепи, необходимо получить соответствующие покрытия поверхности частиц железа, которые могут регулироваться путем изменения соотношения H_2/CO в исходной газовой смеси [131].

1.7.2 Явления, происходящие на поверхности рутения

Поверхность рутения с индексом Миллера (0001) является наиболее стабильной по сравнению с гранью рутения с индексом Миллера (1121). Поэтому механизмы гидрирования CO с помощью теории функционала плотности изучаются на грани Ru (0001) [132]. Существует три возможных пути гидрирования CO (Рисунок 1.2), включающих прямую диссоциацию $C-O$ (путь V) и встраивание атома водорода с образованием промежуточных соединений COH (Путь VI) и CHO (Путь VII).

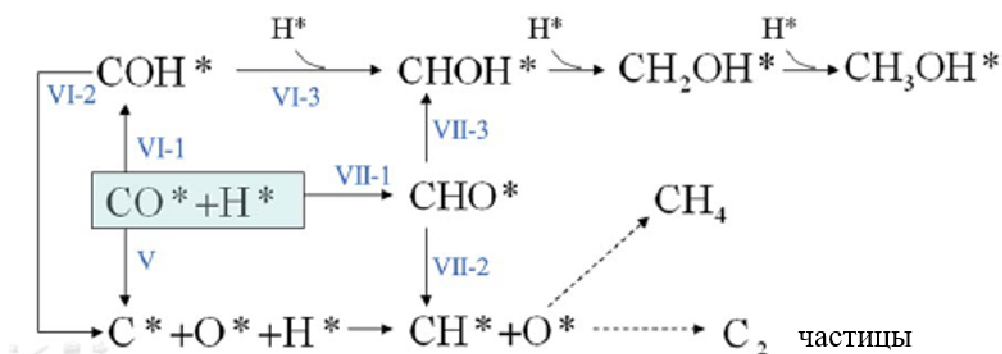


Рисунок 1.2 – Механизмы гидрирования CO [132]

Процессы диссоциации и гидрирования CO на поверхности Ru (0001) представлены на рисунке 1.3. Прямая диссоциация CO (Путь V) эндотермична с энергией реакции 1,08 эВ и энергетическим барьером 2,63 эВ. Молекула CO предрасположена к независимой вертикальной адсорбции, где атом C принимает sp -гибридизацию с образованием σ -связи $Ru-C$ длиной 1,88 Å. Высокий барьер диссоциации по пути V можно объяснить высокой энергией, необходимой для разрушения связи $Ru-C$.

При совместной адсорбции с атомом Н, СО гидрируется с образованием промежуточного соединения СОН. Путь VI-1 является эндотермическим процессом (1,24 эВ) с энергетическим барьером 1,69 эВ. Путь VII-1 заключается в гидрировании С с образованием промежуточного продукта СНО с энергией активации 1,29 эВ и энергией реакции 0,93 эВ, что значительно ниже значений образования промежуточного соединения СОН (Путь VI-1). Исследование диссоциации СО в промежуточных соединениях СОН (Путь VI-2) и СНО (Путь VII-2) показало, что энергетические барьеры составляют 0,71 эВ с энергией реакции -0,05 эВ и 1,02 эВ с энергией реакции -0,67 эВ соответственно. Это означает, что связь С-ОН разрывается легче, чем НС-О на поверхности Ru (0001).

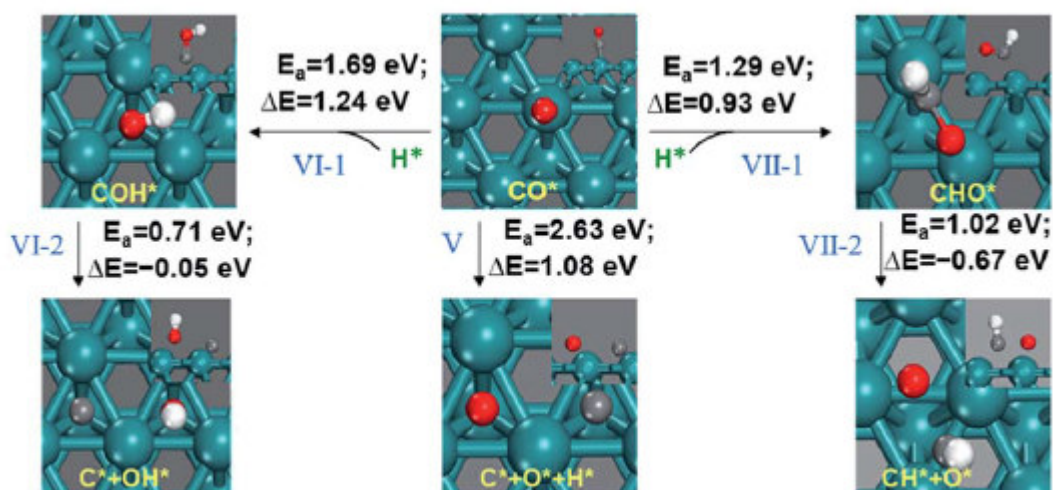


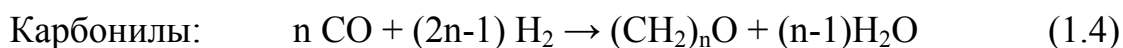
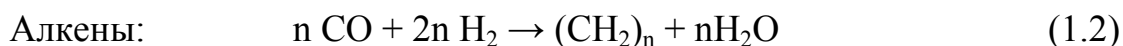
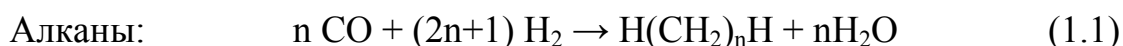
Рисунок 1.3 - Диссоциация и гидрирование СО на поверхности Ru (0001) (Ru обозначен голубым, О – красным, Н – белым, С- серым цветами) [132]

Последовательное гидрирование СНО с образованием CH_3OH имеет высокий энергетический барьер и тем самым невыгодно. Диссоциация промежуточной частицы СНО экзотермична, и, следовательно, более энергетически предпочтительна. Из чего можно сделать вывод, что на рутенийсодержащих катализаторах селективность к образованию оксигенатов минимальна.

Дальнейшие процессы терминации (образования метана) и роста цепи зависят от соотношения CO/H₂. Чем большее содержание H₂ в реакционной смеси, тем предпочтительнее процесс гидрирования карбеновых соединений до метана. Увеличение содержания CO в реакционной смеси способствует процессу роста цепи [49].

1.8 Механизмы синтеза Фишера-Тропша

Синтез Фишера-Тропша представляет собой реакцию полимеризации, при которой происходит взаимодействие между водородом и монооксидом углерода на поверхности катализатора. Эти реагенты образуют мономерные блоки, которые впоследствии полимеризуются с образованием широкого спектра углеводородных продуктов от C₁-C₄₀, которые зависят от условий проведения процесса и типа катализатора [133]. Реакции 1.1-1.4 в синтезе Фишера-Тропша протекают одновременно.



Отдельно рассматривают реакцию образования метана, как нежелательного продукта синтеза Фишера-Тропша. Она протекает по уравнению 1.5:



Скорость образования метана повышается с увеличением температуры процесса.

Другой важной реакцией, которая происходит в процессе синтеза Фишера-Тропша является реакция конверсии водяного газа (Уравнение 1.6), которая

является обратимой и в зависимости от условий протекания процесса, соотношения H_2/CO и используемого активного металла может приводить либо к образованию воды, либо к увеличению выхода CO_2 .



Независимо от условий проведения процесса все механизмы СФТ основаны на способностях частиц активной фазы катализатора диссоциативно хемосорбировать монооксид углерода. В зависимости от структуры образования мономерных звеньев и путей происходящих поверхностных реакций различают карбеновый механизм, добавление CO , гидроксикарбеновый механизмы и алкилиденный механизм [134].

1. Карбеновый механизм

В карбеновом механизме стадия инициирования начинается с адсорбции монооксида углерода на поверхности катализатора. Монооксид углерода хемосорбируется в мостиковой форме с участием двух участков поверхности катализатора, затем переходит в линейную форму, координирующую только один участок поверхности металла. В дальнейшем связь $C-O$ диссоциирует на поверхностные C и O . Водород также хемосорбируется, но в значительно меньшей степени, чем CO и диссоциирует на участке поверхности металла [135].

Промежуточные соединения C_1 ($M-CH_x$) образуются при взаимодействии углерода на поверхности с хемосорбированными атомами водорода. Гидрирование атомов C карбидов металлов до CH_2 (карбен) происходит совместно с взаимодействием адсорбированного водорода с кислородом и удалением последнего в виде воды. На рисунке 1.4 показана стадия инициирования в карбеновом механизме с двумя возможными последующими путями.

Вторым вероятным путем образования мономерных звеньев является формирование енольных групп в процессе взаимодействия адсорбированного CO с водородом на поверхности. Гидрирование енольных групп на поверхности

катализатора приводит к образованию метильных групп. Гидрирование енола на поверхности также способствует удалению кислорода в виде воды.

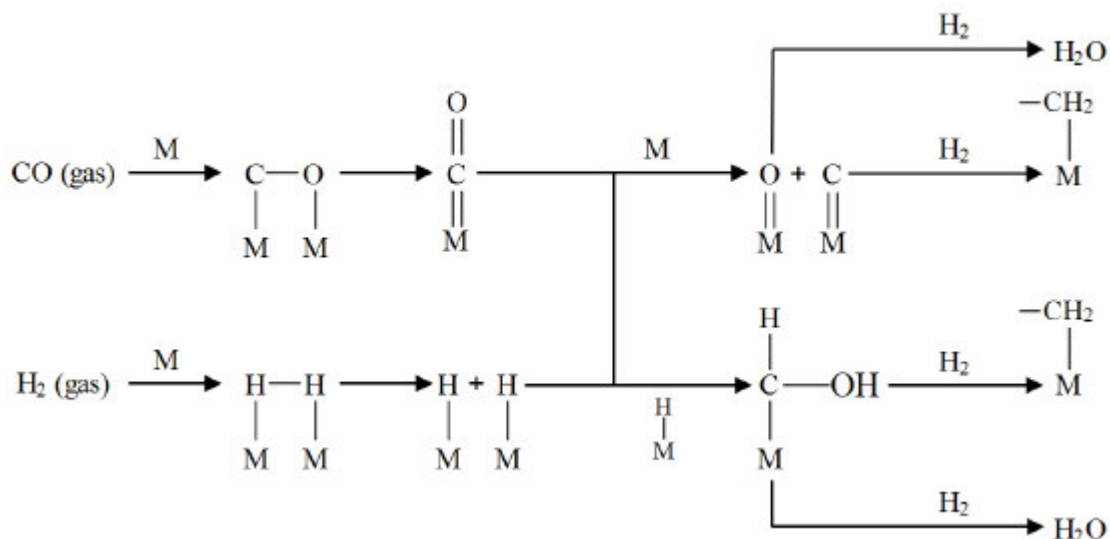


Рисунок 1.4 - Стадия иницирования в карбеновом механизме

Стадия роста цепи заключается в полимеризации -CH₂ за счет взаимодействия с другими M-CH₂ с образованием промежуточных форм M-CH₂-CH₂-M (Рисунок 1.5). Внедрение M-CH₂ между образовавшимися связями с последующей десорбцией и гидрированием позволяет получать циклоалканы, что объясняет образование циклических алифатических углеводородов в синтезе Фишера-Тропша. Встраивание CH_x групп в M-CH₂ способствует увеличению длины цепи.

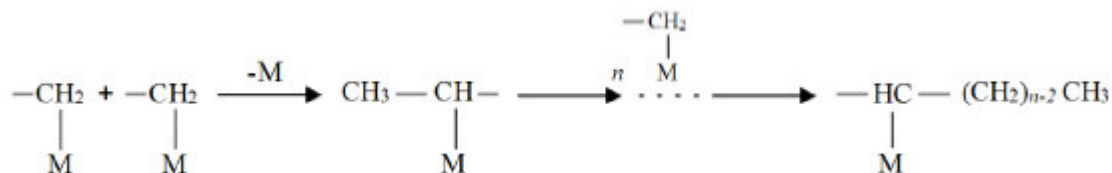


Рисунок 1.5 - Стадия роста цепи в карбеновом механизме

Обрыв цепи (Рисунок 1.6) происходит за счет гидрирования алкильных групп (-HC-(CH₂)_{n-2}-CH₃) на поверхности с получением парафинов. При этом на

поверхности остаются адсорбированные CH_3 группы. Алкены образуются путем удаления алкидных групп при взаимодействии с пустым участком поверхности катализатора [49].

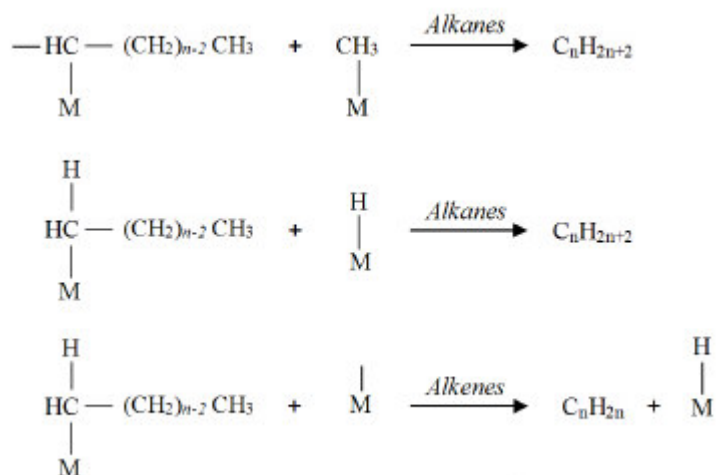


Рисунок 1.6 – Стадия обрыва цепи в карбеновом механизме

2. Механизм внедрения CO

Рост цепи в механизме введения CO (Рисунок 1.7) происходит за счет внедрения монооксида углерода в металл-алкильные связи с последующим восстановлением до ацильной группы. Гидрирование ацильных групп способствует обрыву цепи с образованием оксигенатов или углеводородов [133].

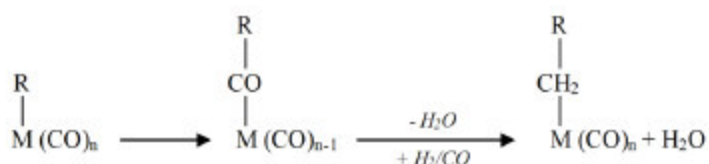


Рисунок 1.7 – Механизм введения CO

3. Гидроксикарбеновый механизм

Гидрирование CO хемосорбированного на поверхности металла адсорбированным атомарным водородом происходит с образованием гидроксикарбена. Взаимодействие двух гидроксикарбеновых групп приводит к

образованию связи С-С. Рост цепи происходит за счет взаимодействия поверхностных промежуточных оксигенированных продуктов (Рисунок 1.8).

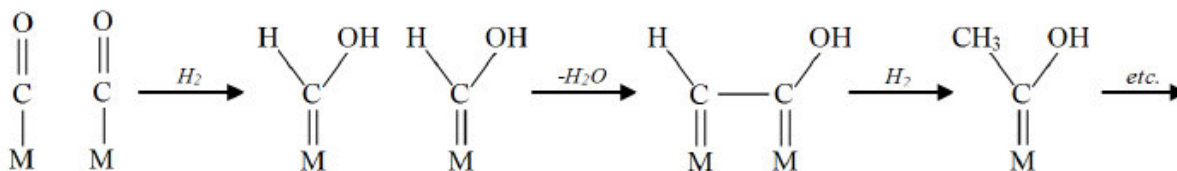


Рисунок 1.8 – Гидроксикарбеновый механизм

4. Алкилиденовый механизм

Мономером в реакции полимеризации в алкилиденовом механизме является $\text{M} \equiv \text{CH}$. Взаимодействие двух таких мономеров приводит к образованию этилидена. Присоединение алкила к этилидену ведет к его перестройке с образованием нового алкилидена. Начиная с реадсорбированного пропена, может образовываться 2-алкилиден, рост которого приведет к образованию метил-разветвленных углеводородов. Гидрирование мономера $\text{M} \equiv \text{CH}$ приведет к образованию метана (Рисунок 1.9).

Согласно этому механизму возможно образование разветвленных углеводородов. Они представляют собой монометилловые разветвленные углеводороды с небольшим количеством или этиловых или диметилловых групп. Разветвление углеводородов происходит при повторной адсорбции и вторичном росте цепи пропена или других α -алкенов, которые способны производить в основном метилловые разветвленные углеводороды [136].

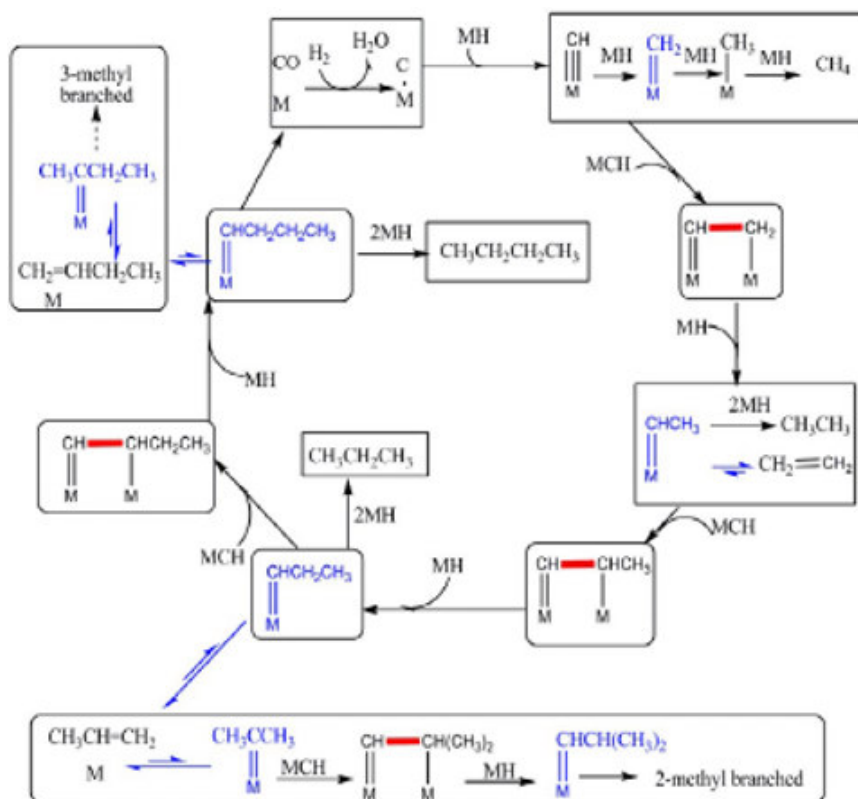


Рисунок 1.9 – Схема алкилиденового механизма

1.9 Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера-Тропша

Уравнение Андерсона-Шульца-Флори (АШФ) с одним коэффициентом роста цепи обычно используется для описания распределения продуктов синтеза Фишера-Тропша (1.7, 1.8):

$$m_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1} \quad (1.7)$$

$$\alpha = \frac{R_p}{(R_p + R_t)} \quad (1.8)$$

где α - коэффициент распространения цепи, n - число углеродов, m_n - молярная доля углеводородов C_n , а R_p и R_t - скорости роста и обрыва цепи соответственно.

Однако в большинстве случаев реальная селективность по продуктам синтеза Фишера-Тропша не подчиняется идеальному распределению, а показывает двойное распределение. Степень отклонения от распределения АШФ зависит от условий синтеза (температуры, давления, скорости потока синтез-газа, соотношения H_2/CO и реакционной среды), а также от используемых промоторов катализатора.

Наиболее распространенным объяснением отклонения селективностей от идеального распределения является увеличение времени пребывания длинноцепочечных алкенов на поверхности катализаторов из-за влияния различных факторов, таких как физическая адсорбция, диффузия и растворимость, что приводит к вторичным реакциям и увеличению факторов роста цепи.

Другим объяснением возникновения отклонения является возможность протекания реакции одновременно по двум механизмам, особенно при использовании промоторов. Такое предположение основывается на образовании различных каталитически активных участков [137].

1.10 Условия проведения синтеза Фишера-Тропша

Наиболее часто процессы синтеза Фишера-Тропша проводят в двух различных условиях: в газовой фазе в реакторах с неподвижным [138] или псевдооживленным слоем катализатора [139], а также в жидкой фазе в реакторе с барботажной колонной. Реактора с неподвижным слоем используются для производства дизельного топлива, реактора с псевдооживленным слоем позволяют получать бензиновую фракцию с высоким выходом метана. Жидкая фаза в реакторах с барботажной колонной приводит к образованию углеводородов C_5 - C_{11} , а также способствует уменьшению образования метана и дезактивации катализатора. Однако, низкие концентрации реагентов и диффузионные торможения способствуют значительному снижению скорости реакции по сравнению с газофазными процессами [16].

Использование жидкого растворителя, например гексана, позволяет снизить концентрацию продуктов на поверхности катализатора и ускорить поверхностные реакции. Так, синтез промежуточного соединения $\text{CH}_3\text{CO}^{**}$ из CO^* и CH_3^* имеет сходные константы скорости и энергии активации в газофазном и жидкофазном процессе. Использование жидкого растворителя способствует снижению энергетических барьеров на последующих стадиях (TS2 и TS3 на рисунке 1.10), а также обеспечивает условия, при которых образование $\text{CH}_3\text{CHO}^{**}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{**}$ является термодинамически более выгодным за счет снижения относительных уровней свободной энергии [140].

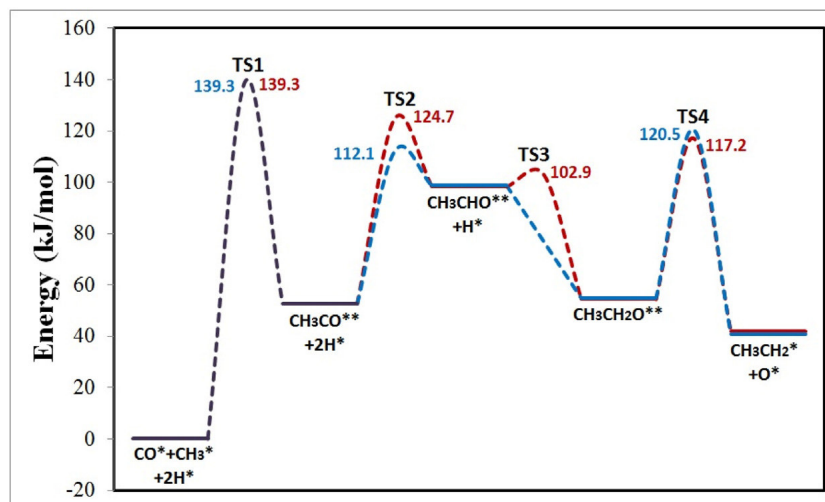


Рисунок 1.10 – Энергетический профиль образования C2-оксигената в различных фазовых вариантах СФТ. Красный и синий профили соответствуют условиям газовой фазы и жидкой фазы соответственно [140].

Окисление CO^* до диоксида углерода является конкурентной нежелательной побочной реакцией по сравнению с диссоциацией (прямой или связанной) CO^* в процессах роста цепи. Как видно из значений скорости реакций (Рисунок 1.11), присутствие жидкого растворителя снижает скорость окисления CO^* до CO_2^* .

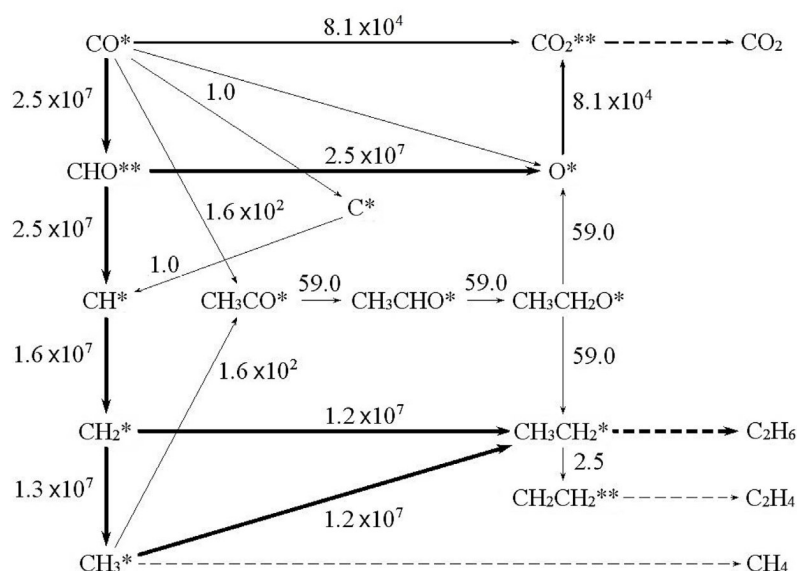


Рисунок 1.11 - Пути превращения СО на поверхности катализатора в жидкофазном синтезе Фишера-Тропша

Использование в качестве жидкого растворителя гексана увеличивает скорость образования и термодинамическую стабильность более крупных промежуточных соединений оксигената по сравнению с газовой фазой, что способствует получению более тяжелых углеводородов [140].

Альтернативой традиционных газофазного и жидкофазного процессов Фишера-Тропша является проведение синтеза в среде сверхкритической жидкости. Вблизи критической точки происходит резкое изменение свойств растворителя, таких как вязкость, плотность, диэлектрическая постоянная и поверхностное натяжение. Правильно подобранный сверхкритический растворитель должен быть инертным и способным сольватировать продукты реакции СФТ. Критическая точка выбранного флюида должна быть ниже температуры и давления проведения процесса. Использование сверхкритических жидкостей в качестве реакционной среды основано на их способности отводить тепло и растворимые продукты из реакционного слоя, что способствует снижению дезактивации катализатора из-за спекания частиц активной фазы и карбидизации поверхности. Также снижается селективность к образованию метана и диоксида углерода.

Рое и др. предложили использовать в качестве реакционной среды гексан, который обладает всеми перечисленными выше свойствами, при этом критическая точка находится при $T_c=234$ °С и $P_c = 3,97$ МПа. Переход к сверхкритическим условиям приводит к увеличению конверсии, а также сдвигу селективности в сторону ненасыщенных продуктов [141].

1.11 Основные методы синтеза гетерогенных катализаторов

1.11.1 Обзор методов синтеза катализаторов

Среди многочисленных способов получения металлических катализаторов, пропитка является самым простым и распространенным способом [142]. Использование раствора прекурсора металла, количество которого значительно превышает объем пор носителя, называют влажной пропиткой. Использование ограниченного количества раствора прекурсора, равного объему пор, называется сухой пропиткой. Во влажной пропитке промывные воды и фильтрат всегда содержат некоторое количество прекурсора, который не был сорбирован носителем. Это влечет за собой необходимость рециркуляции избыточной жидкости для минимизации потерь. Использование сухой пропитки устраняет лишнюю жидкость и необходимость стадии фильтрации. Однако отсутствие стадии фильтрации при данном синтезе катализатора означает, что любые противоионы из соли-предшественника металла будут присутствовать в полученном катализаторе.

Получение конечных катализаторов с металлическими частицами, закрепленными на носителе, подразумевает под собой термическую обработку кальцинацией и/или восстановлением. Лиганды-предшественники удаляются либо путем разложения, либо путем взаимодействия с газообразными молекулами кислорода/водорода.

Катализаторы, приготовленные методами пропитки, обычно не дают частицы с высокой дисперсностью из-за отсутствия индуцированного

взаимодействия между прекурсором и носителем [143]. Основной недостаток способа пропитки заключается в отсутствии контроля размеров металлических частиц за исключением случаев, когда пористый носитель имеет узкое распределение пор по размерам.

Метод осаждения включает преобразование хорошо растворимого прекурсора металла в менее растворимое вещество, которое осаждается на носитель и не остается в растворе [144]. Как правило, этот процесс достигается изменением кислотности раствора, добавлением осадителя, добавлением разбавителя, или изменением концентрации комплексообразователя. Есть два основных условия, которые необходимо выполнить для полного осаждения металла на носителе: сильное взаимодействие между прекурсором металла и поверхностью носителя и контроль концентрации прекурсора в растворе. Самый главный недостаток этого метода – невозможность контроля распределения металла и состава поверхности, что также затрудняет синтез биметаллических катализаторов с определенным составом [145].

Среди различных методов получения наноразмерных частиц, восстановительное осаждение является одной из самых простых процедур, так как наночастицы могут быть непосредственно получены из различных соединений, растворимых прекурсоров в конкретном растворителе [146]. Для синтеза наночастиц металлов этим способом, соли-предшественники металлов растворяют в водной или органической среде. При добавлении раствора восстановителя, происходит восстановление металла, частицы которого затем селективно осаждаются на носители. Прекурсоры металлов, как правило, восстанавливают термическим способом или с использованием различных восстановителей, таких как боргидрид натрия, гидразин, этиленгликоль и аскорбиновая кислота. Один из недостатков этого метода заключается в том, что большинство сильных восстановителей токсичны [147].

Коллоидный синтез включает несколько этапов: (1) получение предшественников катализатора в растворителе с использованием защитного агента – поверхностно-активного вещества (например, бромида

цетилтриметиламмония), (2) осаждение коллоидов на носитель и (3) восстановление смеси с использованием химических веществ [148]. Коллоидный синтез позволяет обеспечить небольшие размеры частиц, но требуется использование поверхностно-активных веществ и защитных агентов для предотвращения вымывания частиц, а также использования высоких температур для того, чтобы разложить эти соединения. Перед выполнением этого шага, активная фаза должна быть адсорбирована на носителе для предотвращения агломерации наночастиц металла. Поэтому желательно использовать альтернативный метод для синтеза наночастиц без использования дополнительных реагентов, что позволяет снизить уровень сложности и избежать загрязнения.

Метод, известный как электростатическая адсорбция, подробно обсуждался в ряде исследований [142, 149, 150]. В этом методе электростатические взаимодействия могут быть вызваны регулированием pH раствора. Эта идея была обнародована в 1978 году Брюнеллем [151] и далее развита Шварцем [152]. Они постулировали, что адсорбция комплексов благородных металлов на оксидные носители имеет кулоновскую природу. Гидроксильные группы, которые содержатся на поверхности оксидов, будут протонированными или депротонированными при определенном значении pH. Значение pH, при котором поверхность нейтральна, называется proton-zero-charge (PZC). Брюнелль объяснил, что оксиды, помещенные в растворы со значениями pH ниже PZC, будут адсорбировать такие анионы как гексахлорплатинат; при значениях pH выше PZC, эти же носители будут адсорбировать катионы, такие как тетраамминплатина.

Электростатическая адсорбция обычно выполняется с избытком раствора. Таким образом, этот метод является частным случаем влажной пропитки. Электростатическая адсорбция позволяет получать меньший размер частиц со значительно меньшим стандартным отклонением, чем сухая пропитка [150].

Пропитка методом электростатической адсорбции, выполненная в большом избытке раствора, приводит к потере металла, если количество металла в растворе превышает емкость монослоя. Электростатическая адсорбция может быть

выполнена в условиях недостатка растворителя с целью предотвращения потери металла и исключения стадии фильтрации. Zhu и соавт. [153] предложили комбинацию электростатической адсорбции и сухой пропитки, известную как сухая пропитка с интенсивным зарядом, который, на практике, означает проведение электростатической адсорбции при недостатке растворителя. То есть используется минимальное количество раствора, чтобы просто заполнить поры носителя, но раствор обладает достаточным рН для того, чтобы зарядить поверхность носителя и таким образом вызвать электростатическое притяжение.

1.11.2 Синтез гетерогенных катализаторов в сверх- и субкритических средах

В последние годы повышается интерес к применению сверх- и субкритических жидкостей для синтеза нанесенных наночастиц.

Пионерская работа по сверхкритическому осаждению наночастиц металлов была выполнена Уоткинсом и Маккарти [154], которые синтезировали тонкую Pt-пленку на оксиде алюминия. Дальнейшие исследования были проведены группой Морере [157], Тюрка [156], Эрке [158] и Аймониера [155]. Среди сверхкритических флюидов метанол [159], аммиак [160], изопропиловый спирт [161], циклогексан [162], углекислый газ [157] наиболее часто используются для сверх/субкритического синтеза нанесенных наночастиц. Образование металлических частиц в сверх- и субкритических жидкостях классифицируется как физико-химическое осаждение [156].

Первый механизм заключается в быстрой декомпрессии сверхкритического раствора. Процесс быстрого расширения сверхкритического раствора (RESS) заключается в насыщении сверхкритической жидкости твердым предшественником с последующим распылением раствора через нагретое сопло в камеру низкого давления, где и происходит зарождение частиц. В качестве сверхкритических растворителей наиболее часто используют CO₂, пропан, этанол, ацетон и аммиак. Морфология получаемых материалов зависит от химической структуры предшественника и параметров проведения процесса, таких как,

температура, перепад давления, расстояние удара струи о поверхность, геометрия сопла и др. Основными недостатками этого метода являются невозможность контроля размера получаемых материалов, а также затруднение их сбора [163 - 166].

Одной из модификаций процесса RESS является процесс быстрого расширения сверхкритического растворителя в жидкий растворитель (RESOLV). Распыление сверхкритического растворителя в жидкость позволяет замедлить рост частиц, а также дает возможность проведения химической реакции между зарождающимися твердыми частицами и соединениями, содержащимися в жидкой фазе. Метод характеризуется сложностью извлечения полученного материала из раствора [163, 164].

Еще одной разновидностью процесса RESS является метод быстрого расширения сверхкритического раствора в воду (RESAS), разработанный для минимизации агрегации частиц за счет использования стабилизаторов. В качестве стабилизаторов используются поверхностно-активные вещества, такие как полисорбаты и лецитины. Этот метод подходит для синтеза частиц с высокой растворимостью в сверхкритических растворителях, однако, он не может быть использован для получения частиц нестабильных в водных растворах [167].

Второй механизм основан на использовании сверхкритических флюидов в качестве антирастворителей. Процесс осаждения в газофазном антирастворителе (GAS) используется для создания наноразмерных гидрофобных материалов, которые не могут быть получены методом RESS из-за плохой растворимости в сверхкритических растворителях. В этом процессе жидкий раствор содержит растворенное вещество, а сверхкритический флюид полностью смешивается с растворителем, при этом осаждаемое вещество не растворимо или плохо растворимо во флюиде. Таким образом, жидкий раствор, находящийся в контакте со сверхкритической жидкостью, вызывает перенасыщение и осаждение растворенного вещества. Метод позволяет получать наночастицы с плохой растворимостью в сверхкритических растворителях, однако, основной проблемой остается полидисперсность получаемых частиц. Для получения частиц с

мономодальным распределением по размерам метод был модифицирован добавлением вибрирующей поверхности в осадительном сосуде (метод осаждения в сверхкритическом антирастворителе с ускоренным массопереносом (SAS-EM)) [163, 168, 169].

Одним из вариантов метода осаждения в сверхкритическом антирастворителе (SAS) является экстракция из аэрозоля (ASES), которая заключается в распылении раствора прекурсора в сжатый углекислый газ. Растворение сверхкритических флюидов в каплях жидкости сопровождается расширением объема и, следовательно, снижением растворимости соединения, что приводит к формированию перенасыщенной системы и образованию мелких и однородных частиц [170].

Для достижения меньшего размера капель и улучшения смешивания сверхкритического флюида и раствора был разработан метод стимулированного СКФ диспергирования раствора (SEDS). Водный раствор, содержащий биоматериалы, диспергируется сверхкритическим CO_2 и полярным органическим растворителем в трехканальном коаксиальном сопле. Кроме того, сверхкритический CO_2 используется для извлечения водной фазы из продукта. Органический растворитель действует и как осаждающий агент, так и как модификатор, позволяя неполярному CO_2 удалять воду. Метод активно используется для изготовления широкого спектра органических веществ, биополимеров и композитов [171].

Метод образования частиц в насыщенных газом растворах (PGSS) заключается в растворении в сверхкритическом CO_2 расплавленного обрабатываемого материала, которое приводит к газонасыщенному раствору / суспензии. Расширению полученного раствора через сопло приводит к образованию твердых частиц. Преимуществом этого процесса является возможность использования не растворимых сверхкритических флюидах веществ [172.].

Третий механизм сверх/субкритического осаждения включает взаимодействие между прекурсором металла и растворителем посредством

гидролиза или восстановления [155]. Данный метод интересен с точки зрения получения высокодисперсных наночастиц с уникальными физико-химическими свойствами. Сверх/субкритическое осаждение может конкурировать с классической пропиткой с точки зрения эффективности, скорости, и экологичности.

1.11.3 Синтез катализаторов в среде субкритической воды

Альтернативным методом формирования наночастиц металлов на поверхности инертных высокопористых носителей является синтез в среде субкритической воды [155, 173]. Этот метод широко используется для получения наночастиц оксидов металлов, металлов и перовскито-подобных оксидов. Он включает гидролиз солей металлов в присутствии воды при высокой температуре и давлении, и последующее превращение их гидроксидов в сверхдисперсные оксидные или металлические частицы [174]. Данный метод является экономически выгодным, так как позволяет использовать недорогие прекурсоры и экологически безопасный и дешевый растворитель.

Вода в субкритическом состоянии характеризуется низким поверхностным натяжением, низкой вязкостью и плотностью. Кроме того, при высоких температурах и давлениях существенно снижается ее диэлектрическая константа, что, в свою очередь, увеличивает растворимость многих соединений, а также ускоряет реакции гидролиза и конденсации [174, 175]. Использование воды в суб- или сверхкритическом состоянии в каталитическом синтезе позволяет получать ультрадисперсные оксиды металлов или наночастицы металлов из неорганических солей [176]. Использование сверх- и субкритических условий синтеза осажденных катализаторов показывает, что, несмотря на достижение критической области, полученные каталитические системы характеризуются высокой кристалличностью, наноразмерностью и равномерным распределением активной фазы [175].

В субкритических условиях, вода может участвовать в реакции как химический компонент или может быть растворителем [177, 178]. Образование неорганических смесей может быть достигнуто путем ускорения осмотической реакции и позволяет контролировать физико-химические факторы процесса. При высокой температуре и давлении свойства воды подвергаются следующие изменениям: (1) константа автопротолиза воды увеличивается по мере роста температуры и давления, (2) вязкость и поверхностное натяжение воды уменьшается с повышением температуры, (3) диэлектрическая постоянная, как правило, уменьшается с увеличением температуры и увеличивается с ростом давления, (4) плотность уменьшается, (5) давление пара увеличивается и ускоряет ход реакции за счет увеличения вероятности столкновения между молекулами.

Вывод по обзору литературы

Несмотря на многочисленные исследования, посвященные синтезу Фишера-Тропша, основной проблемой этого процесса остается контроль над селективностью по целевым продуктам (в частности, снижение селективности по метану и легким углеводородам), а также быстрая дезактивация катализаторов. Поэтому разработка новых каталитических систем для СФТ, исследование их структуры и каталитического действия является важными задачами.

Анализ данных литературы показал отсутствие исследований по применению катализаторов на полимерной основе в СФТ. Полимерные материалы обладают развитой поверхностью и довольно жесткой структурой и являются перспективными для стабилизации каталитически активных частиц. Слабое взаимодействие металла с носителем и инертность последнего предположительно будут благоприятны для синтеза углеводородов из CO и H₂ в среде неполярного растворителя. Поэтому в данной работе проведено изучение возможности применения сверхсшитого полистирола в качестве носителя для катализаторов СФТ.

Несмотря на широкий спектр областей применения полимерных носителей в катализе, чаще всего они используются для стабилизации наночастиц благородных металлов. Частицы переходных металлов и их соединений склонны к агрегации, и даже их стабилизация полимерами не предотвращает формирования крупных частиц. Чтобы избежать этой проблемы, необходимо использованием методов синтеза, отличных от классической пропитки или осаждения. Учитывая, что полимерные носители не выдерживают высоких температур, применение таких методов, как пиролиз или лазерное нанесение также не представляется возможным. Поэтому в данной работе изучена каталитическая активность моно- и биметаллических частиц, нанесенных на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола в среде субкритической воды.

2. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ

2.1 Методика синтеза катализаторов

Синтез моно- и биметаллических катализаторов проводился методом осаждения металлсодержащих частиц в порах полимерной матрицы в среде субкритической воды. Для синтеза использовался реактор высокого давления Parr-4307 (Parr Instrument, США) (Рисунок 2.1).

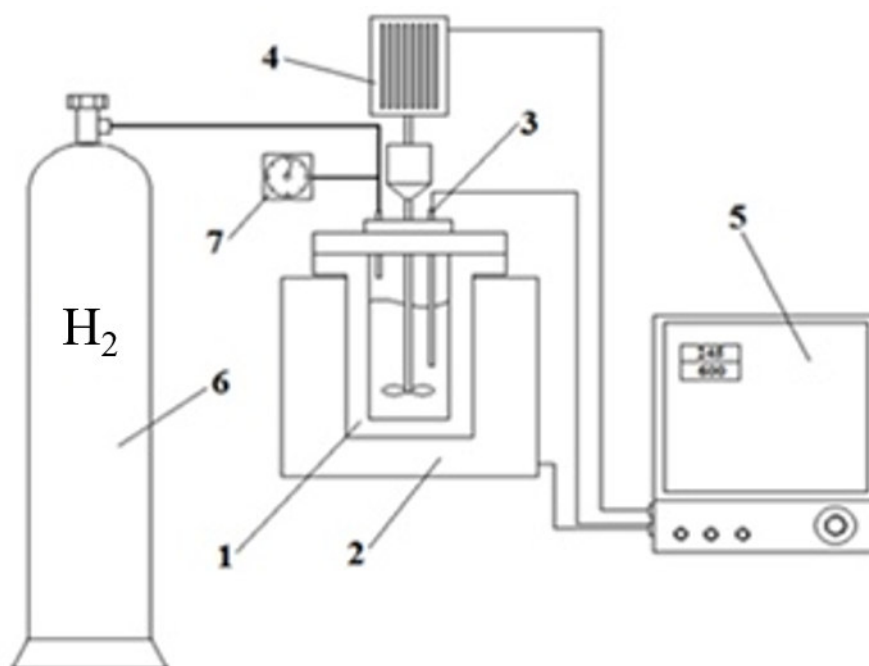


Рисунок 2.1 - Установка для синтеза катализаторов в реакторе высокого давления Parr-4307: 1 – реактор, 2 – электрический колбонагреватель, 3 – термопара, 4 – мотор мешалки, 5 – контроллер, 6 – баллон с водородом, 7 – манометр

В качестве носителя использовался нефункционализированный сверхсшитый полистирол (СПС) марки MN 270 (Purolite Inc., Великобритания) с размером гранул менее 75 мкм, предварительно промытый ацетоном и высушенный до постоянной массы при 70 °С на воздухе. В реактор 1 объемом 25,0 мл, снабжённый вентилями подачи газа, мешалкой с электрическим приводом 4, термопарой 3 и электрическим колбонагревателем 2, вносили 1,0000

г носителя, точно рассчитанное количество соли-предшественника металла, гидрокарбонат натрия (NaHCO_3 , х.ч., Реахим, Россия) в количествах 0,0500 – 0,1500 г в качестве минерализатора, и 15 мл дистиллированной воды. В качестве предшественников использовали: нитрат никеля шестиводный ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, х.ч., Реахим, Россия), нитрат железа девятиводный ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, х.ч., Реахим, Россия), хлорид железа шестиводный ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, х.ч., Реахим, Россия), нитрат кобальта шестиводный ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, х.ч., Реахим, Россия), гидроксотрихлорид рутения трехводный ($\text{RuOHCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, х.ч., Реахим, Россия). Реактор герметизировали и продували водородом из баллона 6 для удаления кислорода воздуха. Рабочее давление водорода, контролируемое при помощи манометра 7, устанавливали в диапазоне от $4,0 \pm 0,5$ до $8,0 \pm 0,5$ МПа, реактор нагревали до $150\text{--}250 \pm 10$ °С и выдерживали 5 – 60 минут. Поддержание температуры осуществлялось при помощи колбонагревателя 2. Синтез проводился при постоянном перемешивании со скоростью 750 оборотов мешалки в минуту. После окончания процесса реактор охлаждали до комнатной температуры. После извлечения из реактора смесь фильтровали и промывали дистиллированной водой для удаления хлорид-, нитрат- и карбонат-ионов, а также ионов натрия.

Реагенты, используемые для синтеза моно- и биметаллических наноструктурированных катализаторов представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Список реагентов, использованных для синтеза катализаторов

№ п/п	Наименование	Формула	Содержание основного вещества, марка
1	2	3	4
Растворители			
1	Вода дистиллированная	H_2O	ГОСТ Р 52501-2005
Материалы для синтеза катализаторов			
2	Сверхсшитый полистирол, СПС, MN 270	-	Purolite Inc.
3	Нитрат никеля шестиводный	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Реахим, ГОСТ 4055-78, х.ч.
4	Нитрат железа девятиводный	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Реахим, ГОСТ 4111-74, х.ч.

1	2	3	4
5	Хлорид железа шестиводный	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Реахим, ГОСТ 4147-74, х.ч.
6	Нитрат кобальта шестиводный	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Реахим, ГОСТ 4528-78, х.ч.
7	Гидроксотрихлорид рутения трехводный	$\text{RuOHCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ОАО «Аурат», ТУ 2625-038-00205067-2003
8	Гидрокарбонат натрия	NaHCO_3	Реахим, ГОСТ 4201-79, х.ч.
Вспомогательные реактивы			
9	Водород	H_2	ГОСТ 6709-72, 99.8%

2.2 Методика проведения процесса жидкофазного синтеза

Фишера-Тропша с использованием додекана в качестве растворителя

Синтезированные в субкритической воде катализаторы были испытаны в жидкофазном синтезе Фишера-Тропша. Тестирование катализаторов и кинетические эксперименты проводились в автоклавном режиме в стальном реакторе PARR-4307 (Parr Instrument, США) (Рисунок 2.2) в присутствии додекана (растворитель).

В реактор 7 объемом 25,0 мл вносили 10,0 мл н-додекана и точно взвешенное на аналитических весах количество исследуемого катализатора. Масса катализатора варьировалась в зависимости от металла и его содержания для обеспечения одинакового соотношения СО/металл. При кинетических исследованиях масса выбранного катализатора варьировалась от 0,0500 до 0,2000 г. Реактор герметизировали и трижды продували азотом из баллона 3 для удаления кислорода воздуха. Затем реактор нагревали до заданной температуры при постоянном перемешивании со скоростью 150 оборотов мешалки в минуту. После нагрева в реактор подавали синтез-газ из баллона 6 при заданном давлении, контролируемом по манометру, и скорость перемешивания увеличивали до 750 оборотов в минуту. Этот момент был выбран в качестве точки начала отсчета

времени эксперимента. В процессе эксперимента оставались постоянными температура, скорость перемешивания. Давление в реакторе практически не изменялось. В кинетических экспериментах варьировали температуру в диапазоне 150-250 °С, давление синтез-газа – 0,5-4,0 МПа, соотношение CO:H₂ – 1:1 – 1:4. Реагенты, используемые в работе перечислены в таблице 2.2.

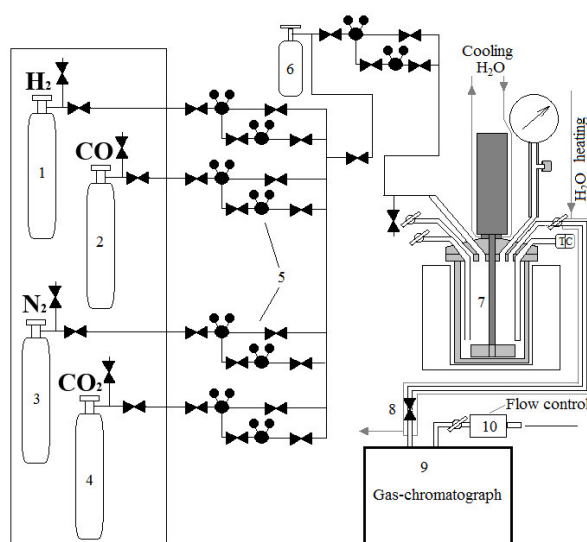


Рисунок 2.2 – Схема лабораторной установки для жидкофазного синтеза Фишера-Тропша: 1-4 – баллоны с газами, 5 – газораспределитель, 6 – баллон с синтез газом, 7 – реактор, 8 – газовая магистраль, 9 – газовый хроматограф, 10 – манометр

Для сохранения равновесия в системе отбор проб в ходе эксперимента не проводился, а значения для построения кинетических кривых снимали при варьировании времени процесса. Отбор пробы газовой фазы производили сразу по окончании эксперимента при помощи нагреваемой магистрали 8, подключенной непосредственно к газовому хроматографу 9. Пробу жидкой фазы отбирали по окончании эксперимента после охлаждения реактора и конденсации жидких продуктов.

Таблица 2.2 – Список реагентов, использованных для проведения экспериментов

№ п/п	Наименование	Формула	Содержание основного вещества, марка
Растворители			
1	Додекан	$C_{12}H_{28}$	«Компонент-реактив», СТП ТУ 1-739-15, ч
Реактивы			
2	Водород	H_2	ГОСТ 6709-72, 99.8%
3	Монооксид углерода	CO	ТУ 6-02-1100-77, 99.8%

2.3 Хроматографическое исследование жидкой и газовой фазы жидкофазного синтеза Фишера-Тропша

Жидкую фазу, полученную в результате синтеза Фишера-Тропша, анализировали методом газовой хроматомасс-спектрометрии с использованием хроматомасс-спектрометра QP2010S (Shimadzu, Япония), снабженного автосемплером. Объем пробы – 1 мкл. Сбор и обработку информации проводили с помощью программного пакета MSSolution, входящего в комплект поставки оборудования. Анализ проводили при следующих условиях, представленных в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Условия хроматомасс-спектрометрического анализа

Показатель	Значение
1	2
Продолжительность анализа	48 мин
Начальная температура колонки	50 °С
Время выдержки начальной температуры	9 мин
Конечная температура колонки	280 °С
Скорость нагрева	10 °С/мин
Температура инжектора	260 °С
Сплит	Автоматический
Давление He	192,9кПа
Общий поток He	20 мл/мин
Линейная скорость потока He	20,6 см/с
Колонка	НР-1
Длина колонки	100м

1	2
Диаметр колонки	0.25 мм
Толщина пленки	0.5 мкм
Температура источников ионов	260°C
Режим сканирования	от 10 до 300 m/z
Скорость сканирования	625
Ионизация	электронным ударом

Обработку хроматограмм осуществляли методом внутренней нормализации по площади пика компонента. Пики размечались автоматически. Оценку концентраций компонентов жидкой фазы проводили с использованием предварительно полученных калибровочных зависимостей по абсолютным концентрациям по основным продуктам.

Анализ газовой фазы, полученной в результате синтеза Фишера-Тропша, проводили хроматографическим методом с помощью газового хроматографа Кристаллюкс 4000М (МетаХром, Россия), оснащенного пламенно-ионизационным детектором и катарометром, подключенными последовательно. Для разделения компонентов газовой смеси использовали насадочную колонку длиной 2,5 м и диаметром 3,0 мм, заполненную гранулами полимерного адсорбента MN270 (Purolight Inc., Великобритания) с фракцией 125–250 мкм. Газовую фазу анализировали при следующих условиях: начальная температура колонки 40°C выдерживается в течение 4 мин, затем плавно поднимается до 250°C со скоростью 15°C/мин; температура испарителя и детектора – 260°C; газ-носитель – гелий; общий поток He – 30,0 мл/мин. Дозирование осуществлялось автоматически петлей-автодозатором. Объем пробы – 1 мл. Регистрация компонентов осуществлялась детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором, подключенными последовательно. Для определения концентраций компонентов анализируемого газа были построены калибровочные зависимости по абсолютным концентрациям.

Селективность к образованию соответствующих продуктов рассчитывали на основании углеродного баланса, согласно уравнению 2.1:

$$S = \frac{n_c(\text{продукта})}{n_c(\text{израсх})} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

где S – селективность, %; $n_c(\text{продукта})$ – количество углерода в образовавшемся продукте, моль; $n_c(\text{израсх})$ – количество израсходованного углерода, определяемое по формуле 2.2, моль.

$$n_c(\text{израсх}) = n_{c_0} - n_{c_\tau} \quad (2.2)$$

где n_{c_0} – количество углерода, внесенного в реактор в виде CO, моль; n_{c_τ} – количество углерода в CO в момент времени τ , моль.

Подобный способ расчета селективности был выбран в связи необходимостью оценки путей превращения углерода.

2.4 Методика термогравиметрического анализа катализаторов

Предварительно взвешенный до постоянной массы с точностью до 10^{-7} г образец помещали на термовесы TG 209 F1 (Netzsch, Германия), после чего запускали программу термообработки. На первом этапе проводили увеличение температуры от 30 до 105 °C со скоростью 10 °C/мин с последующей выдержкой 2 часа при температуре 105 °C. Затем проводили нагрев до 150 °C со скоростью 10 °C/мин с последующей выдержкой 2 ч при температуре 150 °C. Третий этап включал нагрев до 200 °C при аналогичных условиях.

2.5 Методика исследования катализаторов методом инфракрасной спектроскопии

Инфракрасные спектры образцов были получены с использованием инфракрасного спектрометра с Фурье преобразованием IR-Prestige-21 (Shimadzu, Япония). Измельченный анализируемый образец помещали в стальную открытую

кювету приставки диффузного отражения DRS-8000. Регистрацию спектров проводили в диапазоне 4200-400 см^{-1} , с шагом 4 см^{-1} .

2.6 Определение удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота

Определение удельной площади поверхности и пористости проводили с использованием анализатора площади поверхности и распределения пор по размерам Beckman CoulterTM SA 3100TM (Coulter Corporation, США) и прибора подготовки образцов: Beckman CoulterTM SA-PREPTM (Coulter Corporation, США).

Образец помещали в кварцевую предварительно взвешенную кювету, которую устанавливали в прибор подготовки образца SA-PREPTM. Параметры пробоподготовки:

- Температура 120°C;
- Газ азот;
- Время подготовки 60 мин.

После завершения пробоподготовки кювету охлаждали и взвешивали, а затем переносили в аналитический порт прибора BECMAN COULTERTM SA 3100TM.

В ходе анализа применяли следующие модели: модель Ленгмюра, Брунауэра, Эммета и Теллера, t-график, Баррета, Джойнера и Халенду. Для расчета распределения пор было использовано уравнение Харкинса-Юра.

2.7 Методика исследования катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) готовили методом нанесения порошка катализатора на медную сетку с углеродной пленкой. Микрофотографии были получены при ускоряющем напряжении электронной пушки 60 кВ на JEOL JEM1010 (JEOL, Япония). Расчет размеров металлических

частиц и их распределение по диаметрам проводили с использованием пакета программ Scion Image.

ПРЭМ микрофотографии были получены с помощью микроскопа FEI Tecnai Osiris (FEI Company, США), работающего при ускоряющем напряжении 200 кВ, и сопровождались анализом снимков методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Образцы для микроскопирования готовили путем помещения катализатора в эпоксидную смолу с последующим микромированием (толщина микротома 50 нм) при комнатной температуре. Микрофотографии были проанализированы с помощью пакета программного обеспечения Adobe Photoshop и Scion Image Processing Toolkit.

2.8 Исследование катализаторов методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей

Для получения данных МУРР использовали дифрактометр S3 MICRO (Necus, США) с точечной коллимацией и медным излучением (Cu K α , 50W). Измерения рентгенограмм проводили в интервале векторов q от 0.01 до 0.6 \AA^{-1} , где $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$. Образцы для исследования помещались в 1.5 мм стеклянный капилляр с толщиной стенок 0.01 мм. Для исключения влияния остаточного рассеяния от пористого сверхсшитого полистирола образец пропитывали по влагоемкости контрастером с заведомым избытком [179]. Для каждого образца подходящую плотность подбирали экспериментально. При этом остаточный сигнал рассеяния относился к частицам нанесенных оксидов металлов в силу их большей плотности по сравнению с полимером.

Для обработки экспериментальных данных использовали пакет программ ATSAS [180] и сферический форм-фактор.

2.9 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия образцов катализаторов

Для установления качественного состава поверхности и определения валентного состояния металла была проведена рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) образцов. РФЭ спектры были получены с помощью спектрометра ЭС 2403 М-Т СКБ АП РАН оснащенного анализатором энергий РНОIBOS 100-5MCD (Specs, Германия) и источника рентгеновских лучей XR-50 (Specs, Германия). Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое $Mg K_{\alpha}$ излучение ($h\nu = 1253.6$ эВ). Мощность источника излучения 250 Вт. Спектры записывали при давлении $2 \cdot 10^{-6}$ Па с предварительно дегазированных в сверхвысоком вакууме образцов [181]. В качестве референтного пика был использован пик C 1s (285.0 эВ). Обзорные спектры регистрировали с шагом по энергии 0.5 эВ при энергии пропускания анализатора 40 эВ. Спектры высокого разрешения регистрировали с шагом по энергии 0.05 эВ при энергии пропускания анализатора 7 эВ, что соответствует ПШВП Ag $3d_{5/2}$ (0.85 эВ).

2.10 Методика исследования катализаторов методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбции CO

ИК-спектры диффузного отражения моно- и бикомпонентных катализаторов, нанесенных на сверхсшитый полистирол, изучали на спектрометре Protégé 460 (Nicolet, США) с использованием приставки диффузного отражения в диапазоне от 6000 до 400 cm^{-1} с шагом 4 cm^{-1} . Перед измерением спектров образцы в порошкообразном виде подвергали вакуумной обработке в течение 3 ч при комнатной температуре. В качестве молекулы-теста использовали монооксид углерода, который адсорбировали при комнатной температуре и равновесном давлении 20 Торр.

2.11 Методика исследования катализаторов методом хемосорбции водорода и оксида углерода (II)

Проведение измерений десорбции компонентов синтез-газа осуществляли на анализаторе хемосорбции газов AutoChem HP (Micrometrics, USA). Первоначально проводили обработку образцов в токе газа, состоящего из 10 об.% исследуемого газа и 90 об.% газа-носителя (аргон или гелий) в диапазоне температур от 30 °С до 300 °С со скоростью поднятия температуры 5 °С в минуту, после чего образец выдерживали при вышеуказанной температуре один час. В дальнейшем образец охлаждали до комнатной температуры и продували газом-носителем при поднятии температуры от 30 °С до 300 °С со скоростью поднятия температуры 5 °С в минуту с последующей выдержкой при 300 °С в течение часа. Затем температуру образца опускали до 50 °С и проводили его обработку газом состоящим из 10 об.% исследуемого газа и 90 об.% газа-носителя в течение часа, после чего переключали газ на чистый газ-носитель и проводили отдувку в течение одного часа. Далее образец нагревали в токе газа-носителя до 300 °С со скоростью поднятия температуры 5 °С в минуту и параллельно проводили съемку десорбирующегося газа. Количество десорбированного газа определяли по предварительно построенным калибровочным зависимостям.

2.12 Методика анализа синтезированных катализаторов методом рентгенфлуоресцентного анализа

Определение содержания металлов в синтезированных образцах проводили с использованием рентгеновской флуоресценции на спектрометре Zeiss Jena VRA-30 (Zeiss, Германия), оснащенном Мо анодом, анализатором (LiF кристалл) и SZ детектором. Анализ проводили с использованием Co KL. Серию стандартных образцов готовили путем смешивания 1 г. чистого полистирола с 10 – 20 мг стандартного соединения. Время анализа составляло 10 с.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Подбор условий синтеза катализаторов для жидкофазного синтеза Фишера-Тропша

Условия синтеза играют большую роль в формировании структуры нанесенных катализаторов. Поэтому на первом этапе было проведено исследование влияния таких факторов, как температура, давление, время синтеза, тип соли-предшественника, присутствие и концентрация минерализатора, на структурные характеристики и полноту осаждения металлсодержащей фазы катализаторов. Изучение проводилось на примере железосодержащей каталитической системы.

3.1.1 Влияние температуры на пористую структуру носителя

Для выбора температурных условий синтеза катализаторов была проведена серия опытов по обработке полимерного носителя водой в диапазоне температур от 150 до 250 °С при давлении 6,0 МПа в течение 15 минут. Так как температура может оказывать влияние на структуру носителя, исходный СПС и образцы полимера, обработанного водой в условиях синтеза катализаторов, были проанализированы методом низкотемпературной адсорбции азота (Рисунок 3.1).

Анализ изотерм адсорбции-десорбции азота показал, что изотерму исходного полимера можно отнести ко второму типу со слабо выраженной петлей гистерезиса, что характерно для микро-мезопористых веществ с преобладанием микропор (Рисунок 3.1 а).

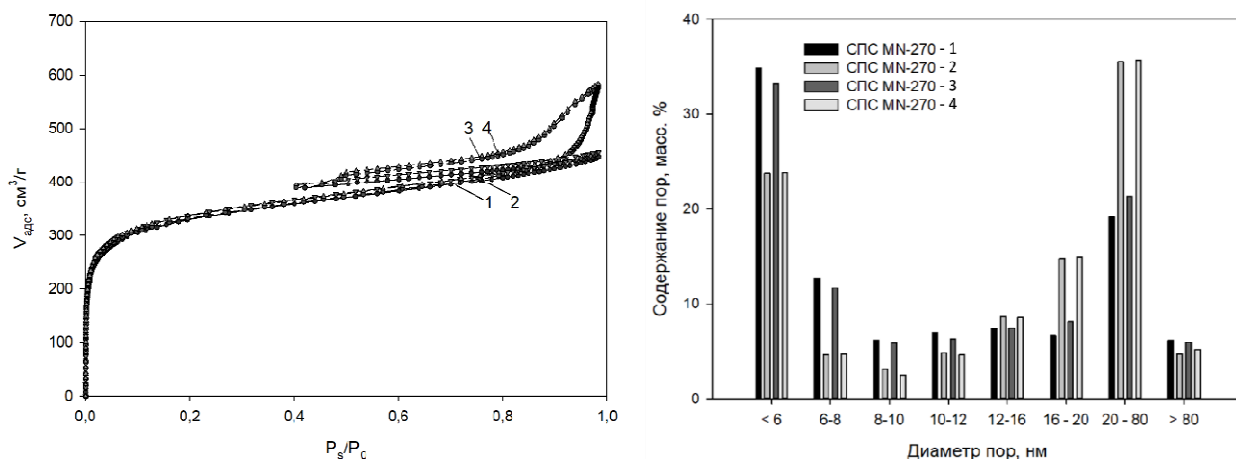


Рисунок 3.1 –Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам для образцов СПС, обработанных в субкритической воде при варьировании температуры: 1 – исходный СПС; 2 –200 °С; 3 –150 °С; 4 – 250 °С

Обработка полимера при 150 °С не приводит к заметным изменениям пористости, а также удельной площади поверхности относительно исходного полимера (Таблица 3.1). Обработка носителя в субкритической воде при температуре процесса 200 и 250 °С приводит к изменению формы петли гистерезиса на Н4, указывающую на полимолекулярную адсорбцию азота в мезопорах (Рисунок 3.1 а). Увеличение количества пор с диаметром 16 – 80 нм после обработки полимера можно наблюдать на диаграмме распределения пор по размерам (Рисунок 3.1 б) и по изменению соотношения удельной площади поверхности микро- и мезопор (Таблица 3.1).

Таблица 3.1 - Структурные характеристики образцов полимера полученные при варьировании температуры

Образец	Общий объем пор V_p , мл/г	Удельная площадь поверхности			
		Модель Ленгмюра S_L , м ² /г	Модель БЭГ $S_{\text{ВЭГ}}$, м ² /г	t-график S_t , м ² /г	
				мезо- и макро-пор	микропор
СПС - исходный	0,98	1492	1373	288	1122
СПС-150 °С	0,89	1412	1287	275	1012
СПС-200 °С	0,69	1276	1163	247	915
СПС-250 °С	0,62	1257	1148	259	892

Выбор оптимальной температуры для синтеза катализатора проводился на основании сравнения соотношения количества мезо- и микропор. Для СПС, обработанного при 200 °С, было отмечено увеличение количества мезопор, которые облегчают диффузию крупных молекул, что благоприятно для многих каталитических процессов [182, 183]. При дальнейшем увеличении температуры возможно разрушение стенок пор и сшивки в напряженных участках. Для синтеза Фишера-Тропша мезопоры способствуют формированию продуктов с большей молекулярной массой, и тем самым, снижают выход метана. Поэтому в качестве оптимальной для синтеза катализаторов была выбрана температура 200 °С.

3.1.2 Влияние давления на пористую структуру носителя

С целью определения оптимального давления при проведении синтеза катализаторов был проведен ряд опытов по обработке СПС водой при температуре 200 °С в течение 15 минут с варьированием начального давления водорода от 4 до 8 МПа. Общее давление после нагрева составляло 5,5 – 9,5 МПа. Влияние давления оценивалось по изменению пористости носителя. Результаты анализа образцов СПС методом низкотемпературной адсорбции азота представлены на рисунке 3.2.

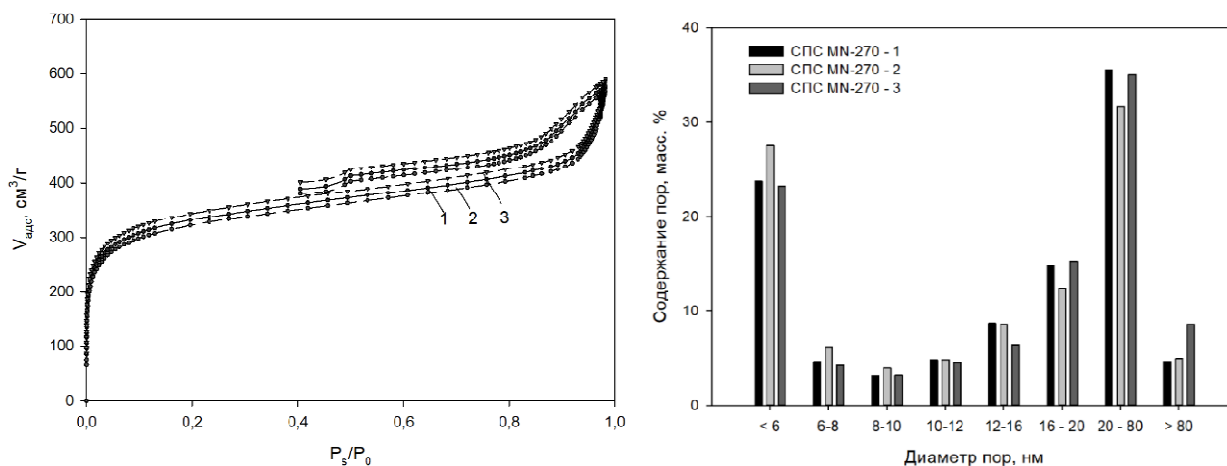


Рисунок 3.2 - Изотермы адсорбции и десорбции азота и распределение пор по размерам для образцов СПС, обработанных в субкритической воде при варьировании давления: 1 –6 МПа; 2 –4 МПа; 3 –8 МПа

На изотермах адсорбции-десорбции азота (Рисунок 3.2 а) видно, что варьирование давления не приводит к значительным изменениям в структурных характеристиках полимера. На диаграмме распределения пор по размерам (Рисунок 3.2 б) можно отметить, что при обработке полимера при давлении 4,0 МПа поры с диаметром 20 – 80 нм формируются в меньшем количестве. Содержание пор с диаметром менее 6 нм в этом случае оказалось больше по сравнению с образцами, обработанными при 6,0 и 8,0 МПа. Содержание мезопор для носителей, обработанных в субкритической воде при давлении водорода 6,0 и 8,0 МПа, практически одинаково. Также не наблюдается существенных отличий в площади удельной поверхности (Таблица 3.2). Поэтому увеличение давления водорода выше 6,0 МПа при синтезе катализаторов является нецелесообразным.

Таблица 3.2 - Структурные характеристики образцов полученные при варьировании давления

Образец	Общий объем пор V_p , мл/г	Удельная площадь поверхности			
		Модель Ленгмюра S_L , м ² /г	Модель БЭТ S_{BET} , м ² /г	t-график S_t , м ² /г	
				мезо- и макропор	микропор
СПС-исходный	0,98	1492	1373	288	1122
СПС-4 МПа	0,75	1318	1197	272	1009
СПС-6 МПа	0,69	1276	1163	247	915
СПС-8 МПа	0,64	1262	1151	242	906

3.1.3 Влияние времени синтеза на полноту осаждения металла

Контролировать полноту осаждения металлсодержащей фазы и структуру кристаллов в процессе синтеза катализаторов с использованием жидкого растворителя можно изменяя время контакта раствор-носитель [184]. Для выбора оптимального времени контакта была проведена серия опытов по осаждению расчетного количества железа (10 масс. %) на СПС в субкритический воде при температуре 200 °С и давлении водорода 6,0 МПа. Влияние времени синтеза на полноту осаждения железа показано в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Содержание железа в образцах катализатора, полученных при варьировании времени синтеза

Время синтеза	Содержание металла по данным РФА, масс. %
5 минут	9,75
10 минут	9,90
15 минут	9,96
20 минут	9,96
30 минут	9,97
60 минут	9,98

Увеличение времени синтеза с 5 до 15 минут позволяет более полно осадить железо на полимерный носитель. При дальнейшем увеличении продолжительности контакта раствор прекурсора-носитель концентрация металла

остаётся практически неизменной, однако, может приводить к увеличению размера получаемых частиц за счёт созревания Освальда [185]. Поэтому для проведения синтеза оптимальным временем является 15 минут.

3.1.4 Влияние соли-предшественника на полноту осаждения металла

Процесс синтеза катализаторов методом осаждения в субкритической воде заключается в гидролизе солей. Поэтому большую роль в формировании металлсодержащей фазы играет анион соли-предшественника. Для исследования влияния прекурсора на степень осаждения металла проведена серия опытов по синтезу катализаторов в среде субкритической воды при температуре 200 °С и давлении водорода 6,0 МПа. Содержание металла в объеме и на поверхности катализатора определялось методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии и рентгенфлуоресцентного анализа (Таблицы 3.4 и 3.5).

Таблица 3.4 – Содержание металла в синтезированных образцах, полученных при использовании разных прекурсоров

Катализатор	Содержание металла по данным РФА, масс. %
2%-Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O-СПС-СВ	9,96
2%-FeCl ₃ ·9H ₂ O -СПС-СВ	8,78

По данным рентгенфлуоресцентного анализа при использовании в качестве прекурсора хлорида железа (III) количество осажденного железа значительно меньше, чем при использовании нитрата железа (III) (Таблица 3.4). При этом содержание металла на поверхности для этих солей оказалось близким по значению (Таблица 3.5). На поверхности образца 2%-FeCl₃·9H₂O-СПС-СВ можно отметить присутствие элемента Cl, что может быть связано с не полным гидролизом исходной соли в процессе синтеза катализатора, а также с адсорбцией анионов Cl⁻ на поверхности носителя и на поверхности осевшего оксида железа. Более низкое содержание элемента натрия от минерализатора на поверхности в

этой каталитической системы вероятно связано с взаимодействием ионов Na^+ и Cl^- в процессе синтеза.

Таблица 3.5 - Состав поверхности синтезированных образцов, полученных при использовании разных прекурсоров

Содержание на поверхности, % ат.	Элемент, полоса				
	C 1s	O 1s	Cl 2p	Na 1s	Fe 2p
2%- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -СПС-СВ	92,63	6,80	-	0,21	0,36
2%- $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -СПС-СВ	93,14	6,28	0,12	0,15	0,31

Исходя из полученных результатов, использование в качестве прекурсора нитрата железа (III) более предпочтительно по сравнению с хлоридом железа (III) при синтезе катализатора в субкритической воде.

3.1.5 Влияние концентрации минерализатора на полноту осаждения металла

Для увеличения растворимости в процессе роста кристалла в систему вводят минерализаторы. Они относятся к классу соединений, растворимость которых в воде увеличивается с увеличением температуры, например, некоторых легкоплавких солей, кислот и оснований [186, 187]. Некоторые минерализаторы могут также формировать комплексы с кристаллическим материалом и увеличивают скорость зарождения кристаллов. Кроме того, тип минерализатора также оказывает большое влияние на качество и скорость роста кристалла [188, 189].

В работе в качестве минерализатора использовался гидрокарбонат натрия. Его влияние на процесс синтеза катализаторов оценивалось по степени осаждения железа, а также по количеству натрия в синтезированных образцах (Таблица 3.6). Синтез катализаторов проводился при температуре 200 °С и давлении водорода 6,0 МПа в течение 15 минут. Объем реакционной среды составлял 15 мл.

Таблица 3.6 – Содержание металла в синтезированных образцах, полученных при варьировании содержания минерализатора

Масса минерализатора, г	Содержание металла по данным РФА, масс. %	
	Na	Fe
0,0000	0,00	6,28
0,0500	0,13	8,83
0,1000	0,21	9,96
0,1500	0,37	9,97

Присутствие гидрокарбоната натрия увеличивает полноту осаждения металла за счет сдвига рН в щелочную сторону и облегчения гидролиза соли-предшественника. Использование минерализатора в количествах 0,1000 и 0,1500 г на 15 мл раствора позволяет более полно осадить металл в процессе синтеза катализатора, однако при использовании 0,1500 г также в значительных количествах осаждаются натрий. При уменьшении концентрации гидрокарбоната натрия количество осажденного железа снижается. Основываясь на проведенном анализе, оптимально использовать осадитель в количестве 0,1000 г.

3.1.6 Влияние введения структурного промотора и концентрации металла на размер частиц активной фазы

Известно, что железо склонно к агломерации в процессе синтеза и сушки. Для предотвращения этого процесса используют различные способы модификации, заключающиеся в добавлении структурных промоторов, одними из которых являются металлы VIII группы. Для монометаллического катализатора 2%Fe-СПС-СВ, полученного из нитрата железа (III) при выбранных выше условиях, было проведено исследование размера частиц железосодержащей фазы методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (Рисунок 3.3).

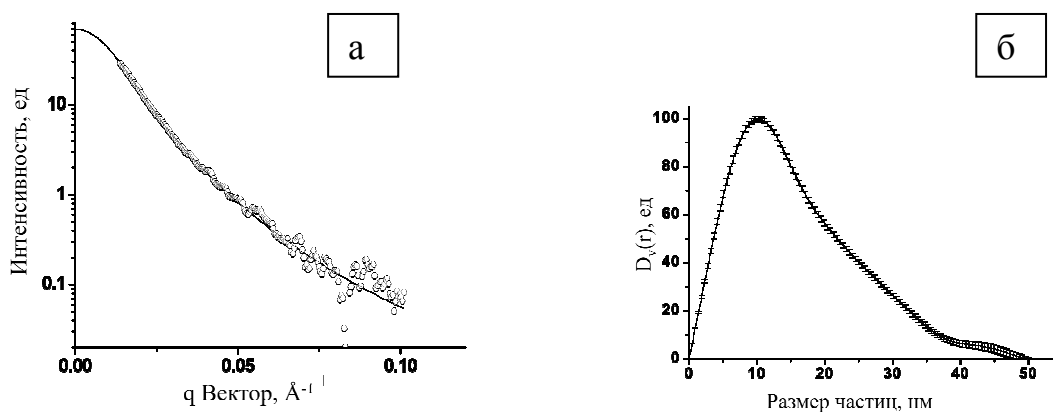


Рисунок 3.3 - Кривая МУРР от 2%Fe-СПС-СВ после контрастирования (а);
объемные распределения частиц Fe₃O₄ по размерам (б).

В случае системы 2%Fe-СПС-СВ наблюдается широкое распределение частиц активной фазы по размерам. В процессе синтеза катализатора происходит формирование агломератов металлсодержащей фазы со средним размером частиц 20-40 нм. Добавление в эту систему 1% Ru по массе в качестве модификатора приводит к резкому уменьшению размеров частиц (Рисунок 3.4). Вероятно, в данном случае также происходит взаимодействие оксидов рутения и железа, приводящее к формированию и стабилизации более мелких частиц.

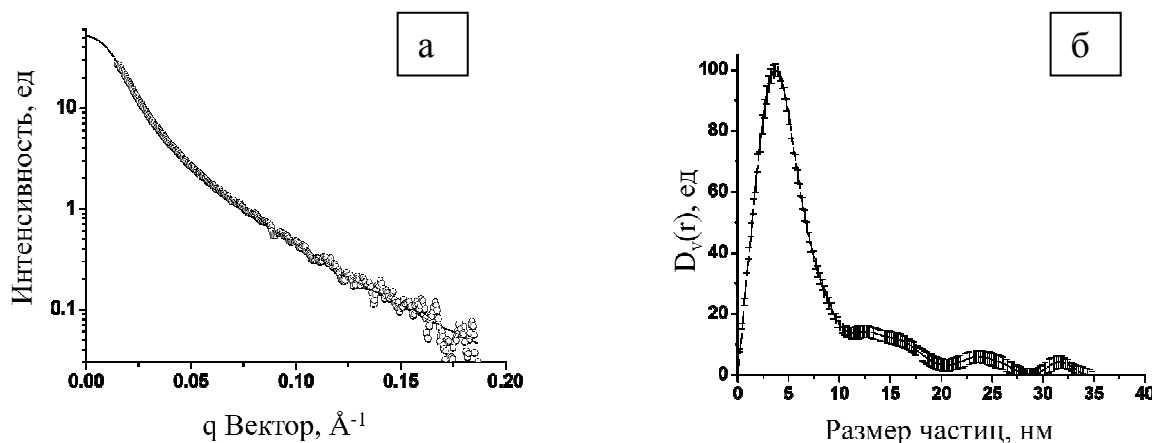


Рисунок 3.4 - Кривая МУРР от 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ после контрастирования (а);
объемные распределения частиц Fe₃O₄-RuO₂ по размерам (б).

Увеличение концентрации прекурсора металла приводит к образованию более крупных частиц [184].

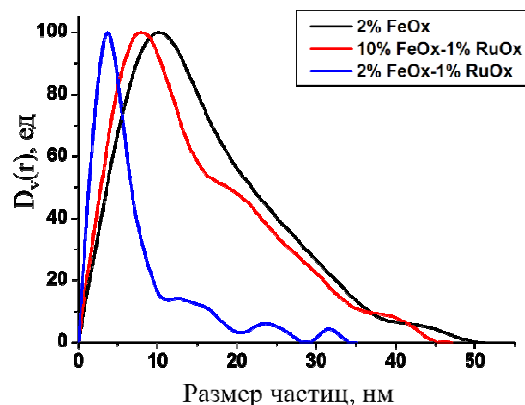


Рисунок 3.5 - Сравнение распределений частиц по размерам от системы 10%Fe-1%Ru-СПС-СВ, 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ и 2%Fe-СПС-СВ

На рисунке 3.5 показано сравнение кривых распределения частиц по размерам для железо- и железо-рутенийсодержащих катализаторов. Можно отметить более узкое распределение частиц по размерам в образце 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ. При увеличении концентрации железа 10%Fe-1%Ru-СПС-СВ эффект диспергации выражен не так ярко, но все равно, для этого образца характерны более мелкие частицы в сравнении с исходной системой 2%Fe-СПС-СВ. Также хорошо заметен сдвиг в сторону уменьшения среднего размера частиц при добавлении рутения к железу. При этом уменьшения соотношения рутения и железа оказывает большее влияние на уменьшение размера частиц.

3.1.7 Стабильность полимера в ходе синтеза

Для оценки влияния условий синтеза катализаторов на стабильность полимерного носителя были проведены исследования методами термогравиметрического анализа и инфракрасной спектроскопии.

3.1.7.1 Исследование носителя методом термогравиметрии

На рисунке 3.6 а представлены термограммы исходного и обработанного полимеров. Значительная потеря массы образца полимера начинается при температуре 400 °С. При температуре 500 °С потеря массы полимера составляет около 50% массы образца. По данным дифференциальной термогравиметрии (Рисунок 3.6 б), температура разложения исходного и обработанного в условиях синтеза полимера составляет около 350 °С. Термограммы, полученные для СПС и полимера, обработанного в условиях синтеза, а также для катализаторов практически не отличаются (Рисунок 3.6). Незначительную потерю массы при температуре ниже 100 °С можно объяснить испарением капиллярной влаги.

На основании полученных результатов, можно сделать вывод, что при температуре синтеза катализаторов 200 °С, полимер остается стабильным.

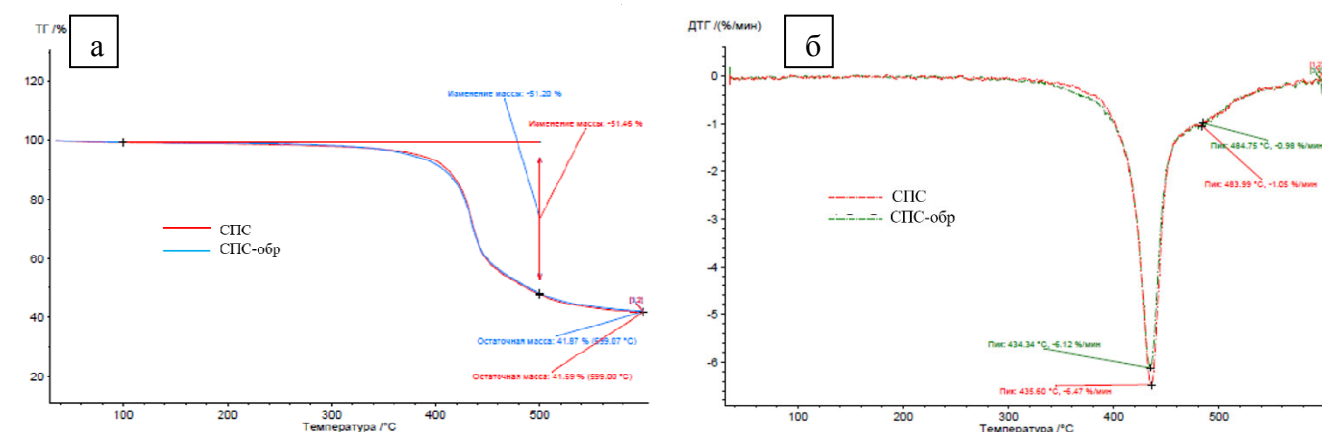


Рисунок 3.6 - Термограммы (а) и кривые ДТГ (б) для исходного СПС и обработанного в условиях синтеза катализаторов

3.1.7.2 Исследование носителя методом инфракрасной спектроскопии

На рисунке 3.7 представлены ИК-спектры образцов исходного и обработанного в условиях синтеза катализаторов сверхсшитого полистирола марки MN-270.

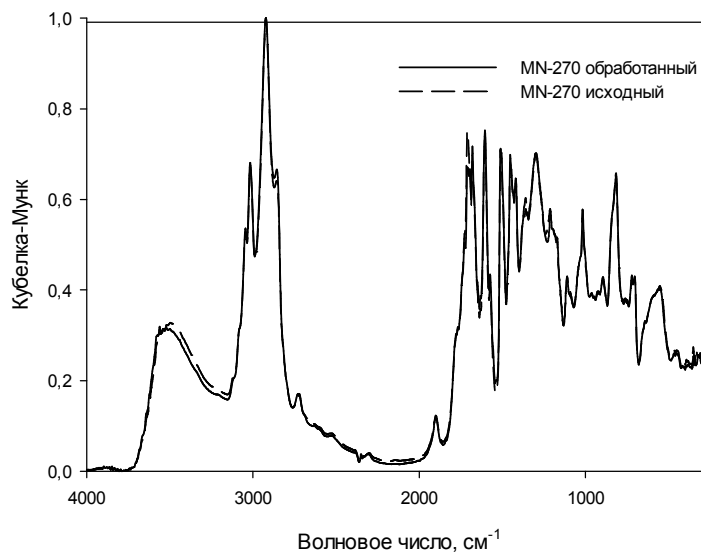


Рисунок 3.7 – ИК-спектры образцов исходного СПС и обработанного в условиях синтеза катализаторов

Основные характеристики волновых чисел представлены в таблице 3.7. Из представленных данных видно, что спектры исходного и обработанного в условиях синтеза образцов, практически не отличаются. Основные полосы поглощения соответствуют колебаниям СН-, СН₂-групп, бензольных колец, которые входят в состав матрицы полимера.

Таблица 3.7 – Отнесение основных характеристических волновых чисел ИК-спектров образцов исходного и обработанного сверхсшитого полистирола марки MN-270.

Волновое число, см ⁻¹	Отнесение
3300	Валентные колебания О-Н групп в составе спиртовых и карбоксильных групп
3061-3018	Валентные колебания С-Н связи ароматических колец
3000-2800	Валентные колебания С-Н связи алканов
2920	Колебания СН ₂ -групп
2000-1650	Составные деформационные колебания ароматического кольца
1700-1640	Валентные колебания >С=О в составе карбонильных и карбоксильных групп
1640 - 1450	Валентные С-С колебания ароматического кольца
1442-709	Деформационные (крутильные веерные, маятниковые) колебания СН ₂

Исходя из представленных данных, изменение условий проведения синтеза не оказывает значительного влияния на изменение пористости и площади поверхности. Основанием для выбора условий для синтеза катализаторов были минимальное снижение площади поверхности, максимальное увеличение содержания мезопор, а также полнота осаждения прекурсора металла. Так, были выбраны температура - 200 °С, давление – 6 МПа и время – 15 минут. В качестве прекурсоров металлов наиболее предпочтительно использование нитратных солей, а для их более полного гидролиза количество минерализатора должно составлять 0,1000 г.

При указанных условиях были синтезированы моно- и биметаллические катализаторы активность и каталитические свойства которых изучены в процессе жидкофазного синтеза Фишера-Тропша (Таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Катализаторы, синтезированные в среде субкритической воды, используемые в работе

Катализатор	Содержание металла по данным РФА, масс. %
1%Ru-СПС-СВ	0,99
10%Ni-СПС-СВ	9,87
10%Fe-СПС-СВ	9,96
10%Co-СПС-СВ	9,91
1%Fe-1%Ru-СПС-СВ	0,99 (Fe), 0,99 (Ru)
2%Fe-1%Ru-СПС-СВ	1,98 (Fe), 0,99 (Ru)
3%Fe-1%Ru-СПС-СВ	2,96 (Fe), 0,98 (Ru)
5%Fe-1%Ru-СПС-СВ	4,98 (Fe), 0,99 (Ru)
10%Fe-1%Ru-СПС-СВ	9,94 (Fe), 0,97 (Ru)
2%Ni-1%Ru-СПС-СВ	1,87 (Ni), 0,96 (Ru)
2%Co-1%Ru-СПС-СВ	1,94 (Co), 0,99 (Ru)

3.2 Тестирование катализаторов, синтезированных в субкритической воде, в жидкофазном синтезе Фишера-Тропша

Для оценки возможности использования синтезированных в работе катализаторов были проведены предварительные эксперименты, направленные на изучение конверсии СО и водорода, а также состава продуктов жидкофазного СФТ. В синтезе углеводородов из синтез-газа большую роль играет как активность используемого катализатора, так и молекулярно-массовое распределение продуктов. В данной работе целевыми продуктами являются жидкие углеводороды бензинового и керосинового ряда. Поэтому эффективность исследуемых катализаторов оценивалась как по скорости процесса в присутствии катализатора, так и по суммарной селективности образования алканов C_5-C_{11} , рассчитанной по формуле 2.1. Эксперименты по тестированию катализаторов проводились при следующих условиях: температура процесса – 200 °С, давление синтез-газа – 2,0 МПа, растворитель – н-додекан, скорость перемешивания (максимальная для используемого реактора) – 750 об/мин, состав синтез-газа – $CO:H_2 = 1:4$ (об.). Высокое содержание водорода в синтез-газе обеспечивает

гидрирование ненасыщенных и кислородсодержащих соединений, приводя к увеличению выхода алканов.

Для выбора наиболее активного металла-катализатора для процесса синтеза Фишера-Тропша было проведено тестирование рутений-, кобальт-, никель- и железосодержащих монометаллических катализаторов (10%Fe(Ni, Co)-СПС-СВ, 1%Ru-СПС-СВ) и биметаллических катализаторов, содержащих рутений и металлы подгруппы железа (2%Fe-1%Ru-СПС-СВ, 2%Co-1%Ru-СПС-СВ, 2%Ni-1%Ru-СПС-СВ). Для обеспечения равенства мольного соотношения СО-металл были выбраны следующие массы катализаторов: 0,0060 г для 10%Fe(Ni, Co)-СПС-СВ, 0,1000 г для 1%Ru-СПС-СВ, 0,0240 г для биметаллических систем. Для оценки активности синтезированных каталитических систем были построены кинетические кривые расходования СО и водорода (Рисунок 3.8).

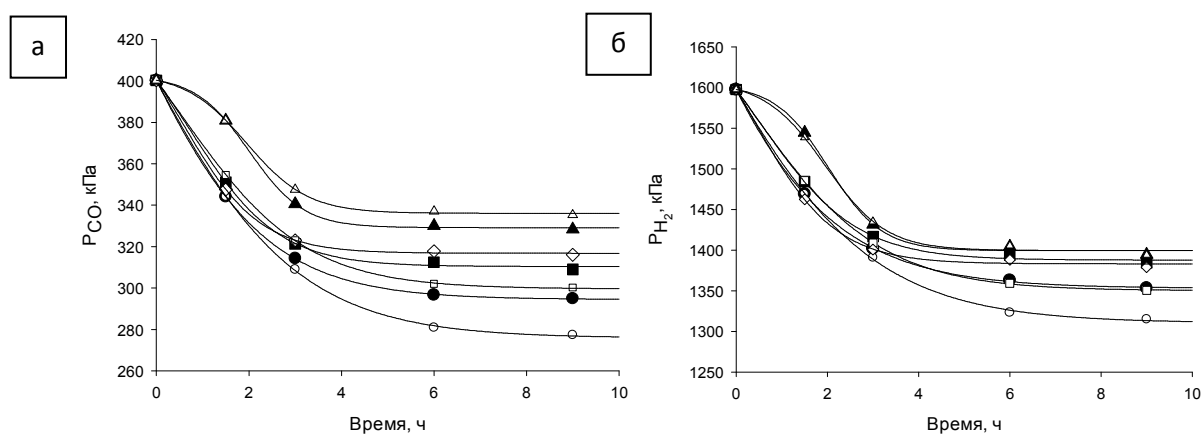


Рисунок 3.8 – Кинетические кривые расходования СО (а) и водорода (б) в присутствии моно- и биметаллических катализаторов: Δ - 10%Ni -СПС-СВ; ▲ - 10%Co -СПС-СВ; ◇ - 2%Ni-1%Ru-СПС-СВ; ■ - 2%Co-1%Ru-СПС-СВ; □ - 10%Fe-СПС-СВ; ● - 1%Ru-СПС-СВ; ○ - 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ

Для всех катализаторов наблюдается резкое торможение расходования реагентов при достижении 15% ~ 30% конверсии СО. Конверсия водорода при этом остается также невысокой (12% - 22%, соответственно). Однако, водород продолжает расходоваться, хоть и также со значительно меньшей скоростью. Для

кобальтового и никелевого катализаторов кинетические кривые имеют начальный участок, характеризующийся низкой скоростью расходования реагентов (Рисунок 3.1). Так называемый «индукционный» участок для 10%Co-СПС-СВ и 10%Ni-СПС-СВ может быть связан с активацией катализатора в процессе реакции, обусловленной влиянием компонентов синтез-газа на состав активной фазы.

Увеличение расходования водорода по сравнению с СО на последних часах эксперимента также видно при корреляции кинетических кривых (Рисунок 3.9). Можно отметить, что для образцов 1%Ru-СПС-СВ, 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ и 2%Co-1%Ru-СПС-СВ соотношение количеств превращенных моль H_2 и СО составляет 2,3. В случае 10%Fe-СПС-СВ, 10%Co-СПС-СВ и 2%Ni-1%Ru-СПС-СВ это соотношение достигает 2,7, а для 10%Ni-СПС-СВ – 3,0, что характеризует уменьшение молекулярной массы получаемых углеводородов.

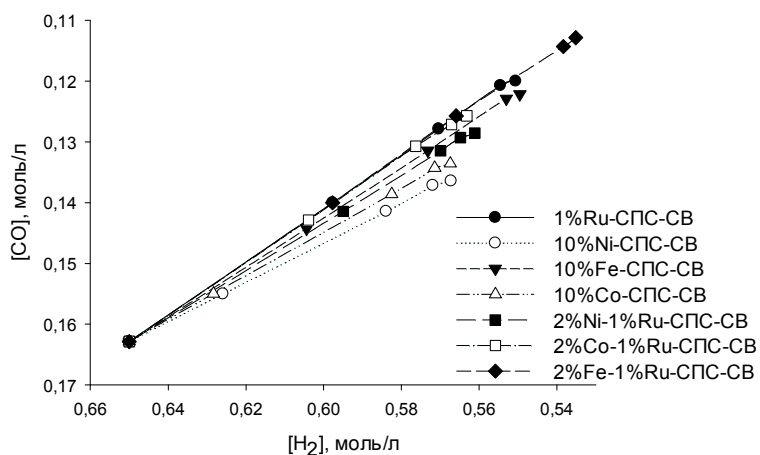


Рисунок 3.9 – Корреляция расходования СО и H_2 в процессе синтеза Фишера-Тропша в присутствии исследуемых катализаторов

Резкое замедление расходования реагентов после 6 часов протекания процесса может быть связано как с потерей катализатором активности вследствие его отравления или вымывания/закоксовывания активной фазы, так и с ингибированием активных центров участниками реакции. С целью определения возможной причины «остановки» процесса были проведены эксперименты по повторному использованию моно- и биметаллических рутенийсодержащих

катализаторов. Повторные эксперименты проводились согласно методике, представленной в п. 2.2. Катализатор, использованный в первом цикле, отфильтровывали, промывали гексаном для удаления сорбированных жидких углеводородов, сушили при температуре 80 ± 2 °С и использовали в повторном эксперименте. Кинетические кривые расходования реагентов, полученные при повторном использовании катализаторов, представлены на рисунке 3.10.

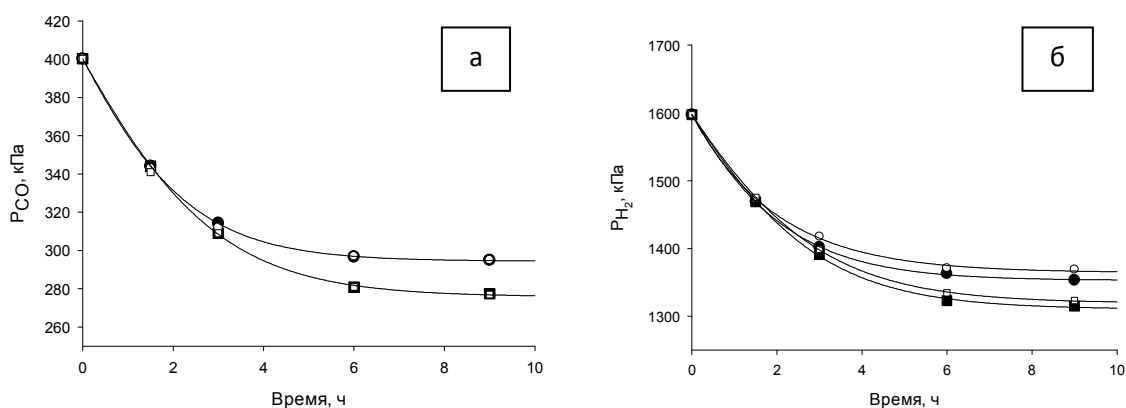


Рисунок 3.10 – Кинетические кривые расходования CO (а) и водорода (б) в присутствии 1%Ru-СПС-СВ и 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ в двух последовательных циклах: ■ - 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ; □ - 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ 2 цикл; ● - 1%Ru-СПС-СВ; ○ - 1%Ru-СПС-СВ 2 цикл

Из рисунка 3.10 видно, что при повторном использовании катализатора получены идентичные кривые расходования CO, следовательно, потерю катализаторами активности за счет вымывания активной фазы или зауглероживания поверхности, как возможную причину «остановки» процесса, можно исключить. Однако, нужно отметить снижение расходования водорода, что может быть связано с частичным восстановлением катализатора в процессе первого цикла (как это показано в п. 3.5.4).

Остановка процесса после 4 часов может быть связана также с ингибированием катализатора. Одним из наиболее вероятных ингибиторов для всех используемых в работе катализаторов СФТ является вода [190]. Исследование влияния воды проводилось в серии экспериментов при обработке

катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ водяным паром в течение 5, 15 и 30 минут. Результаты экспериментов представлены на рисунке 3.11.

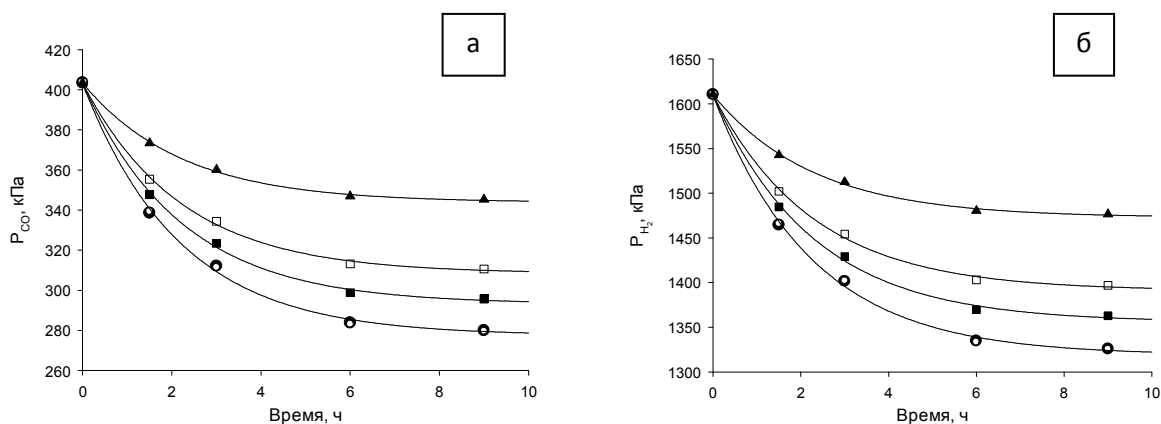


Рисунок 3.11 – Кинетические кривые расходования СО (а) и водорода (б) в присутствии 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ, обработанного водяным паром: ● – исходный катализатор; ■ - катализатор после обработки паром 5 минут; □ - катализатор после обработки паром 15 минут; ▲ – катализатор после обработки паром 30 минут; ○ – обработанный катализатор после вакуумирования

Обработка катализаторов водяным паром приводит к снижению максимально достигаемой конверсии, практически не изменяя вид начального участка кинетических кривых. После сушки катализатора под вакуумом его активность восстанавливается. Таким образом, можно предположить обратимое ингибирование активных центров катализатора молекулами адсорбированной в порах полимерного носителя воды за счет их изоляции.

Для кобальт- и никельсодержащего катализаторов (10%Co-СПС-СВ и 10%Ni-СПС-СВ) на начальном этапе процесса наблюдается ускорение расходования реагентов (Рисунок 3.8 а, б). Предположительно для этих катализаторов на первых часах происходит формирование активных центров под действием компонентов синтез-газа. Сравнение кинетических кривых расходования реагентов для указанных кобальт и никелевых катализаторов при повторном использовании показало исчезновение «индукционного» периода при протекании процесса до 1,5 часов (Рисунок 3.12). При этом, как и в случае

рутениеисодержащих катализаторов, наблюдается небольшое снижение расходования водорода во втором цикле.

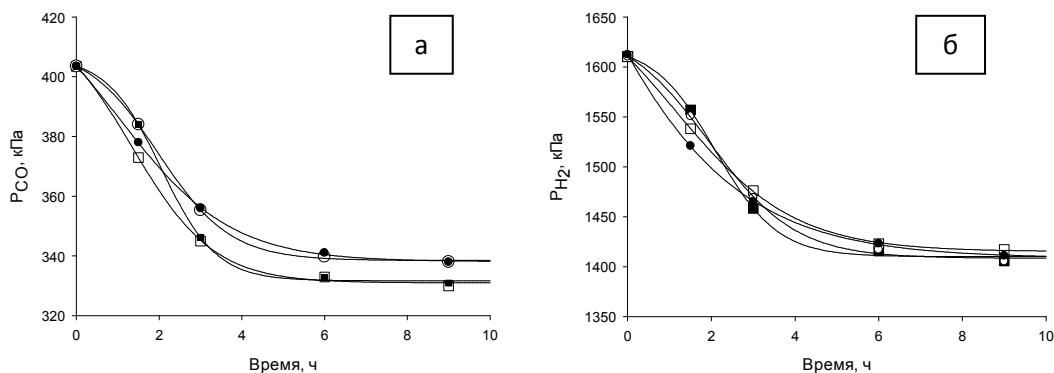


Рисунок 3.12 – Кинетические кривые расходования CO (а) и водорода (б) в присутствии 10%Co-СПС-СВ и 10%Ni-СПС-СВ при повторном использовании: ○ – 10%Ni-СПС-СВ; ● – 10%Ni-СПС-СВ 2 цикл; ■ - 10%Co-СПС-СВ; □ - 10%Co-СПС-СВ 2 цикл

По данным РФЭС для 10%Co-СПС-СВ и 10%Ni-СПС-СВ наблюдается частичное восстановление металлов на поверхности катализатора при его использовании (см. Таблицу 3.9).

Таблица 3.9 – Состав поверхности катализаторов 10%Co-СПС-СВ и 10%Ni-СПС-СВ по данным РФЭС

Катализатор	$E_{св}$, эВ	$E_{св}^*$, эВ	Соединение металла	Содержание, %
1	2	3	4	5
10%Co-СПС-СВ	782,8	779,6	Co ₃ O ₄	100,0
	784,1	780,9		
	785,4	782,2		
	788,4	785,2		
	792,7	789,5		
10%Co-СПС-СВ после использования	782,8	779,6	Co ₃ O ₄	97,7
	784,1	780,9		
	785,4	782,2		
	788,4	785,2		
	792,7	789,5		

Продолжение таблицы 3.9

1	2	3	4	5
	783,6 785,4 789,2 793,6	780,4 782,2 786,0 790,4	Co(OH) ₂	2,3
10%Ni-СПС-СВ	858,5 859,3 861,3 864,1 865,1 870,1	854,9 855,7 857,7 860,5 861,5 866,5	β-NiOOH	100,0
10%Ni-СПС-СВ после использования	858,5 859,3 861,3 864,1 865,1 870,1	854,9 855,7 857,7 860,5 861,5 866,5	β-NiOOH	96,4
	857,3 859,0 864,5 867,6 869,9	853,7 855,4 860,9 864,0 866,3	NiO	3,6

$E_{св}^*$ - справочные данные. Сдвиг энергий связи (+3,2 эВ и +3,6 эВ для Co и Ni соответственно) вызван дифференциальной зарядкой поверхности носителя и металлсодержащей фазы

Так как согласно литературным данным более активными в синтезе Фишера-Тропша являются частицы Co^{2+} и Ni^{2+} , подобное частичное восстановление металлсодержащей фазы, действительно является необходимым для формирования активной фазы [191-193]. Таким образом, предположение о том, что начальный («индукционный») период для 10%Co-СПС-СВ и 10%Ni-СПС-СВ связан с формированием активных центров, является верным.

Анализ вышеуказанных данных (Рисунки 3.8-3.12) позволяет определить следующие положения:

- *сходство характера изменения* кинетических кривых расходования исходных реагентов и отмеченная тенденция удельного увеличения расходования водорода по отношению к CO во времени для катализаторов 1%Ru-СПС-СВ, 10%Fe-СПС-СВ, 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ, 2%Co-1%Ru-СПС-СВ, 2%Ni-1%Ru-СПС-

СВ, может указывать на идентичность механизмов взаимодействия СО и Н₂ на указанных катализаторах;

- *замедление расходования реагентов* предположительно обусловлено ингибированием активных центров катализаторов участниками процесса.

- *различия в ходе кинетических кривых на конечном этапе* для указанных катализаторов связаны, по-видимому, с различной эффективностью дезактивации катализаторов;

- *для монометаллических каталитических систем (катализаторы 10%Со-СПС-СВ и 10%Ni-СПС-СВ)* в начале реакции, возможно, катализатор или каталитическая система только формируется, что проявляется в появлении «индукционного» эффекта при начальном расходовании реагентов.

Для предварительного определения активности исследуемых катализаторов были рассчитаны относительные скорости процесса (Уравнение 3.1), значения которых представлены в таблице 3.2. Относительная скорость рассчитывалась для начального участка кинетических кривых (от 0 до 3 часов).

$$W_r = \frac{\Delta P_{CO}}{\Delta t} = \frac{P_{CO}^0 - P_{CO}^3}{3}, \quad (3.1)$$

где W_r – относительная скорость конверсии СО, кПа·ч⁻¹; P_{CO}^0 – начальное парциальное давление СО, кПа; P_{CO}^3 – парциальное давление СО после 3 часов эксперимента, кПа; Δt – промежуток времени, взятый для расчета (3 часа)

Катализатор 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ проявляет более высокую активность и показал наибольшую конверсию СО по сравнению с остальными исследуемыми катализаторами (Таблица 3.10). Наименьшая активность наблюдалась при использовании 10%Со-СПС-СВ и 10%Ni-СПС-СВ. Однако, помимо активности в процессах СФТ большую роль играет селективность к образованию тех или иных продуктов. Наиболее ценными являются жидкие алканы с числом атомов углерода 5-11, которые могут использоваться в качестве топлива. Данные по селективности по группам продуктов, полученных в присутствии исследуемых

катализаторов, представлены в Таблице 3.10. Селективность рассчитывалась по формуле 2.1.

Таблица 3.10 – Активность катализаторов и интегральные селективности по группам продуктов синтеза Фишера-Тропша при максимальной конверсии*

Катализатор	W_r , кПа·ч ⁻¹	Конверсия СО*, мольн. %	Селективность**, мольн. %			
			C ₁ -C ₄	C ₅ -C ₁₁	Оксиге- наты C ₂ -C ₄	Олефи- ны C ₅ -C ₆
1	2	3	4	5	6	7
1%Ru-СПС- СВ	27,2	25,9	0,2	98,2	0,1	1,5
10%Ni-СПС- СВ	16,0	15,8	42,9	57,1	0,0	0,0
10%Fe-СПС- СВ	25,9	24,5	9,5	71,7	15,8	2,2
10%Co-СПС- СВ	19,1	17,5	15,4	81,0	1,1	3,5
2%Fe-1%Ru- СПС-СВ	30,7	29,8	1,0	98,5	0,2	0,3
2%Ni-1%Ru- СПС-СВ	24,3	21,9	6,4	93,1	0,4	0,1
2%Co-1%Ru- СПС-СВ	24,1	20,6	7,5	92,2	0,1	0,2

* Конверсия рассчитана при 6 часах процесса

** Селективность рассчитана при 6 часах процесса

В присутствии 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ наблюдается наибольшая суммарная селективность к образованию углеводородов C₅-C₁₁ при максимальной конверсии СО около 30 мольн. %. Основными продуктами к концу процесса в присутствии указанного катализатора являлись гексан и октан с селективностями 12,8 и 51,0 мольн. % соответственно. Необходимо отметить, что в случае рутений-железосодержащего катализатора наблюдается наибольшее содержание изоалканов в составе продуктов СФТ (17,2 % от всех образовавшихся жидких углеводородов).

С целью исследования влияния катализаторов на распределение продуктов жидкофазного СФТ были построены кривые распределения Андерсена-Шульца-Флори, учитывающие как ненасыщенные, так и кислородсодержащие компоненты (Рисунок 3.13) [194, 195]. Рисунок 3.13 позволяет изучить изменения в накоплении продуктов во времени.

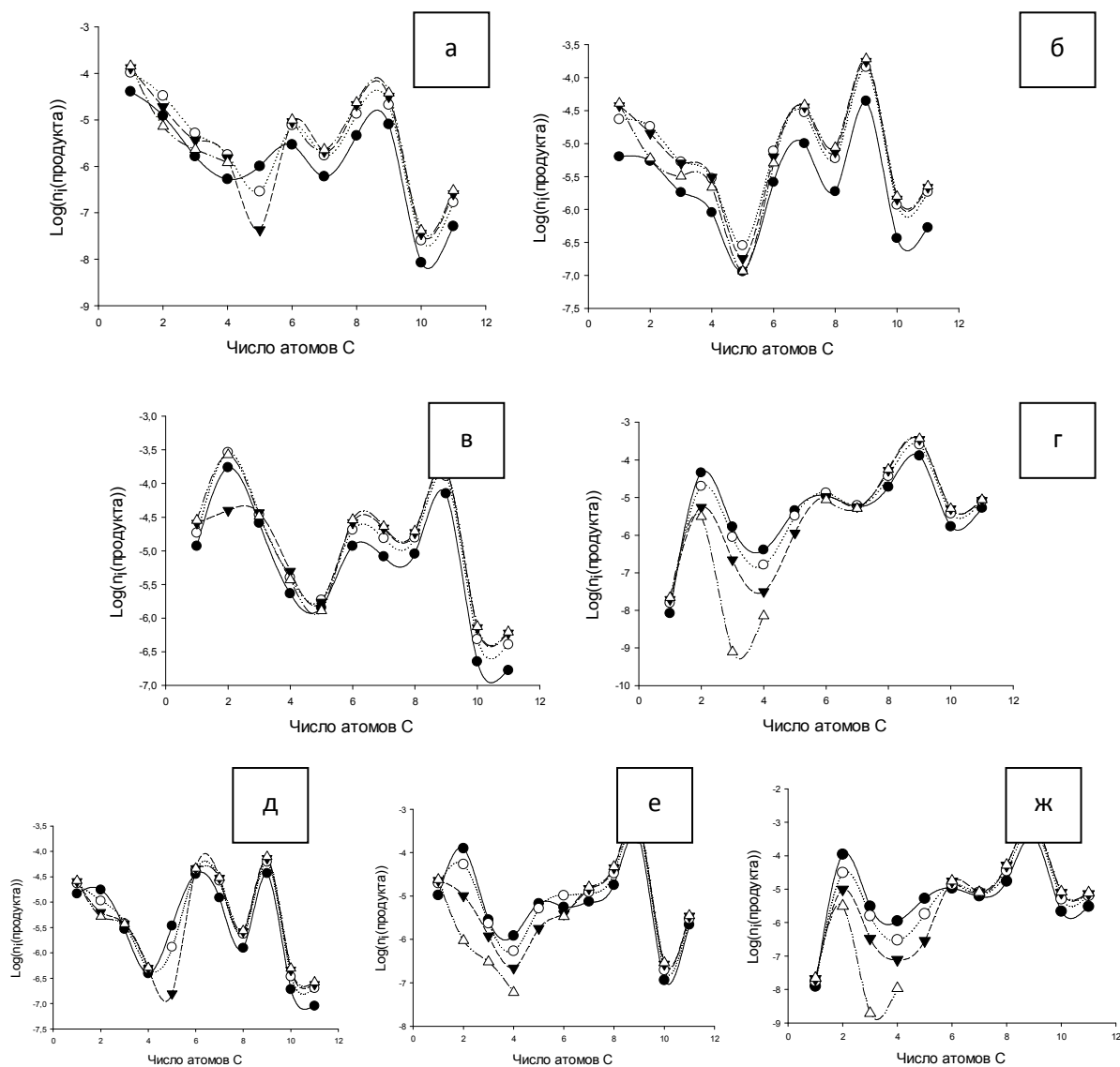


Рисунок 3.13 – Молекулярно-массовое распределение продуктов жидкофазного синтеза Фишера-Тропша в присутствии 10%Ni-СПС-СВ (а), 10%Co-СПС-СВ (б), 10%Fe-СПС-СВ (в), 1%Ru-СПС-СВ (г), 2%Ni-1%Ru-СПС-СВ (д), 2%Co-1%Ru-СПС-СВ (е), 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ (ж):

● – 1,5 часа; ○ – 3 часа; ▼ – 6 часов; Δ – 9 часов

В присутствии кобальт- и никельсодержащего катализаторов наблюдается преимущественное образование легких углеводородов C_1 - C_4 (Рисунок 3.13 а, б). Содержание метана в составе продуктов растет с увеличением времени от 1,5 до 3 часов для обоих катализаторов, после чего практически не изменяется. Содержание продуктов с числом атомов углерода 2-4 сначала возрастает, а затем уменьшается, что связано с расходом кислородсодержащих компонентов (C_2 - C_4 спиртов и простых эфиров, а также карбонильных соединений состава C_2 , C_4). Содержание продуктов с 5 атомами углерода в цепи снижается с увеличением длительности процесса более 1,5 часов. С учетом, что на первых этапах процесса наблюдается преимущественное образование C_5 -олефинов, снижение их концентрации связано с вовлечением этих соединений в процессы гидрирования, а также роста цепи. Для продуктов с числом атомов углерода 6-11 наблюдается рост концентрации при проведении процесса до 3 часов. При увеличении продолжительности процесса более 3 часов содержание продуктов C_6 - C_{11} увеличивается незначительно.

Для железосодержащего катализатора (можно отметить тенденцию к накоплению продуктов C_2). Также наблюдается рост концентрации метана, при этом содержание C_3 - C_4 проходит через максимум на 6 часах эксперимента, после чего несколько снижается. Необходимо отметить, что в этом случае C_2 - C_4 представлены в основном кислородсодержащими соединениями (спирты, простые эфиры, карбонильные соединения), которые, подвергаются дальнейшему гидрированию после 6 часов. Для углеводородов C_5 - C_{11} отмечен рост концентрации при проведении процесса до 6 часов, после чего их содержанием практически не изменяется.

В случае 1%Ru-СПС-СВ (можно отметить увеличение содержания продуктов C_8 - C_{11}). Содержание метана и продуктов C_6 - C_7 в продуктах изменяются незначительно. При этом наблюдается снижение количества образовавшихся продуктов с числом атомов углерода 2-5, что указывает на их вовлечение во вторичные реакции (гидрирование олефинов и оксигенатов, рост цепи и т.д.).

Для биметаллических катализаторов (Рисунок 3.13 д-ж) увеличение длительности процесса более 1,5 часов приводит к снижению содержания продуктов C_2-C_5 , представленных олефинами и кислородсодержащими соединениями. Концентрация метана в присутствии 2%Ni-1%Ru-СПС-СВ и 2%Co-1%Ru-СПС-СВ растет в меньшей степени по сравнению с монометаллическими кобальт- и никельсодержащими системами. При этом значительно увеличивается содержание углеводородов C_7-C_{10} . Для 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ характер распределения продуктов схож с тем, что получен для рутенийсодержащего катализатора. На последних часах эксперимента на биметаллических и рутенийсодержащих катализаторах наблюдалось расходование алканов C_2 , C_3 , C_4 и C_6 , что, предположительно, может быть связано с их вовлечением в процессы роста и разветвления цепи. Можно предположить, что в случае биметаллических систем наибольшую роль в процессах роста цепи и образования углеводородов играет рутений.

Анализ соотношения количеств превращенного атомарного водорода к углероду (за вычетом водорода, расходующегося на образование воды) показал, что с увеличением длительности проведения процесса от 1,5 до 6 часов это соотношение снижается (Рисунок 3.14 а). Можно отметить схожесть характеров полученных кривых для катализаторов 1%Ru-СПС-СВ, 10%Fe-СПС-СВ, 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ, 2%Co-1%Ru-СПС-СВ и 2%Ni-1%Ru-СПС-СВ. Для 10%Ni-СПС-СВ и 10%Co-СПС-СВ эти кривые несколько отличаются, что, вероятно, указывает на различие в механизмах протекания процесса в присутствии этих катализаторов.

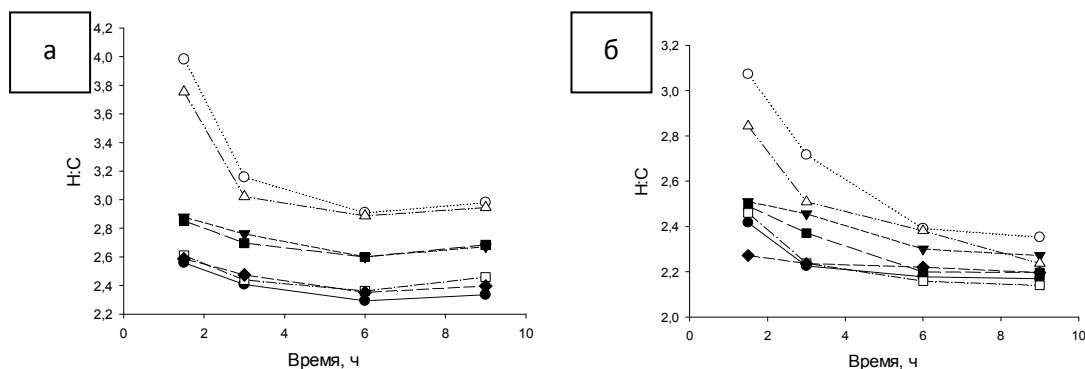


Рисунок 3.14 – Изменение соотношения превращенных Н:С во времени в присутствии исследуемых катализаторов (а) и скорректированное соотношение Н:С (б): ○ - 10%Ni -СПС-СВ; Δ - 10%Co -СПС-СВ; ■ - 2%Ni-1%Ru-СПС-СВ; □ - 2%Co-1%Ru-СПС-СВ; ▼ - 10%Fe-СПС-СВ; ● - 1%Ru-СПС-СВ; ◆ - 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ

Полученные значения Н:С являются предельными значениями, однако, они плохо согласуются с данными по селективности. Кроме того, при увеличении времени протекания процесса до 9 часов соотношение Н:С возрастает, что подтверждается увеличением расходования водорода по сравнению с СО на кинетических кривых (Рисунок 3.8). Более высокое значение соотношения Н:С по сравнению с соотношением в образующихся продуктах может быть связано с тем, что частично расходуется на другие процессы, например: восстановление оксигенатов, гидрирование олефинов, восстановление катализаторов. Последнее предположение подтверждается при анализе накопления воды и снижения расходования водорода во втором цикле (Рисунок 3.10 б, 3.12 б). Было отмечено, что образование воды по данным экспериментов оказалось выше, чем расчетное значение (по количеству израсходованного СО, предполагая, что образуются только углеводороды). С учетом избытка образованной воды соотношение Н:С было скорректировано (Рисунок 3.14 б). Кроме того, при анализе поверхности катализаторов методом РФЭС было отмечено частичное восстановление металлов (так, в рутенийсодержащих катализаторах может восстанавливаться до 7 ат. % металла на поверхности, см. п.3.5.4).

На основании данных рисунка 3.14б для всех изученных катализаторов наблюдается тенденция к росту цепи при увеличении длительности процесса, что сопровождается снижением соотношения Н:С. При этом для катализаторов 1%Ru-СПС-СВ, 10%Fe-СПС-СВ, 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ, 2%Co-1%Ru-СПС-СВ и 2%Ni-1%Ru-СПС-СВ это снижение не столь резкое, как для 10%Ni-СПС-СВ и 10%Co-СПС-СВ. Полученные скорректированные значения соотношения Н:С согласуются с соотношением Н:С в алканах, содержание которых в продуктах было наибольшим для каждого образца.

Проведенный анализ результатов кинетических закономерностей протекания процесса Фишера-Тропша на моно и биметаллических катализаторах показал схожесть общей картины процесса, но он пока не дает возможности предположить механизм реакции и составить математическую модель всего процесса в целом. Для этого нужны более детальные данные как по порядкам основной реакции по реагентам и катализатору, так и последовательности образования продуктов реакции, определенные без влияния диффузионных процессов.

3.3 Установление режима проведения процесса жидкофазного синтеза Фишера-Тропша

По результатам предварительных опытов было установлено, что при соотношении СО и Н₂ 1:4, температуре процесса – 200 °С, давлении синтез-газа – 2,0 МПа, в присутствии 0,1000 г катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ в среде н-додекана наблюдается максимальная конверсия СО на 6 часах эксперимента, а также максимальная селективность к образованию углеводородов С₅-С₁₁. Поэтому этот катализатор был выбран для установления общих закономерностей процесса Фишера-Тропша.

Прежде чем исследовать кинетические закономерности трехфазного процесса синтеза Фишера-Тропша, необходимо устранить влияние внешне- и внутридиффузионных торможений.

3.3.1 Изучение влияния скорости перемешивания на конверсию компонентов синтез-газа

Чтобы минимизировать влияние внешнедиффузионных факторов, было изучено влияние скорости перемешивания на конверсию компонентов синтез-газа в присутствии полимерного рутений-железо-содержащего катализатора, синтезированного в среде субкритической воды (2%Fe-1%Ru-СПС-СВ). Эксперименты проводились при следующих условиях: температура процесса – 200 °С, давление синтез-газа – 2,0 МПа, растворитель – н-додекан, масса катализатора – 0,1000 г, состав синтез-газа – CO:H₂ = 1:4 (об.). Скорость перемешивания варьировалась от 300 до 750 оборотов мешалки в минуту. Экспериментальные кинетические кривые расходования реагентов во времени представлены на рисунке 3.15.

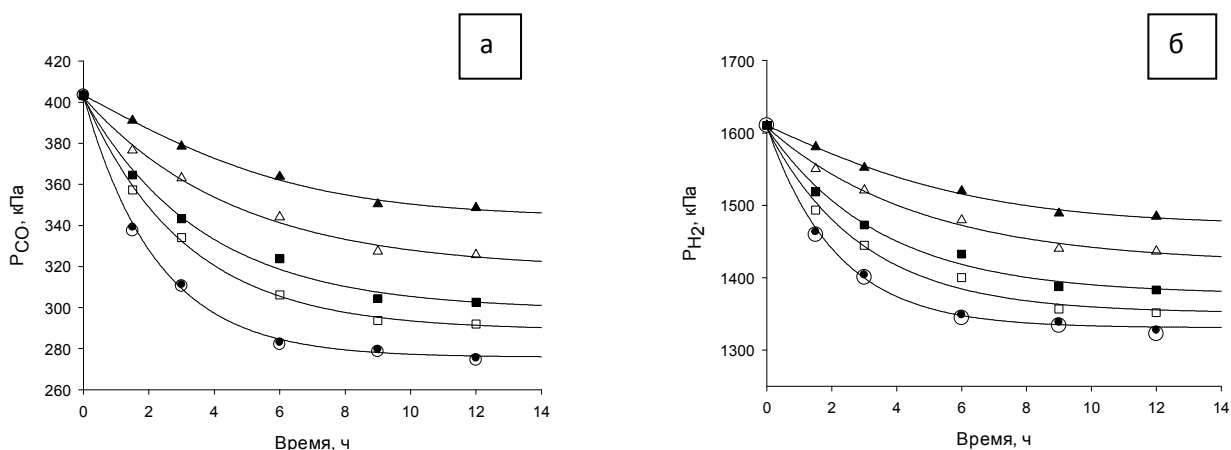


Рисунок 3.15 – Кинетические кривые расходования CO (а) и H₂ (б) во времени в присутствии катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ при варьировании скорости перемешивания: ▲ – 300 об/мин; △ – 400 об/мин; ■ – 500 об/мин; □ - 600 об/мин; ● – 700 об/мин; ○ – 750 об/мин

Поскольку кинетические зависимости расходования реагентов имеют сложный характер, и описание макрокинетики синтеза Фишера-Тропша затрудняется большим количеством одновременно протекающих процессов, использовать методы классической кинетики для количественной оценки активности катализаторов довольно сложно. Метод неформальной кинетики, а

именно, метод линейной трансформации кривых (как один из вариантов метода начальных скоростей) позволяет совместить кинетические кривые, проведя линейное преобразование (трансформацию) шкалы времени (умножая время реакции на некоторый коэффициент η , подбираемый расчетным путем) (Рисунок 3.16 а, б). Коэффициент трансформации в данном случае служит показателем начальной скорости процесса. В качестве «стандартной» кривой была выбрана кинетическая кривая, полученная при скорости перемешивания 300 оборотов в минуту.

На рисунке 3.16 (в) представлена зависимость коэффициента трансформации от числа оборотов мешалки в присутствии катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ. Увеличение числа оборотов мешалки от 300 до 600 об/мин приводит к росту скорости процесса. При увеличении скорости перемешивания выше 700 об/мин η выходит на постоянную величину и кинетические кривые совпадают друг с другом. Можно заключить, что при интенсивности перемешивания более 700 об/мин устраняется внешнедиффузионное торможение в системе синтез-газ – раствор – катализатор. Поэтому дальнейшие исследования проводились при скорости перемешивании 750 оборотов мешалки в минуту.

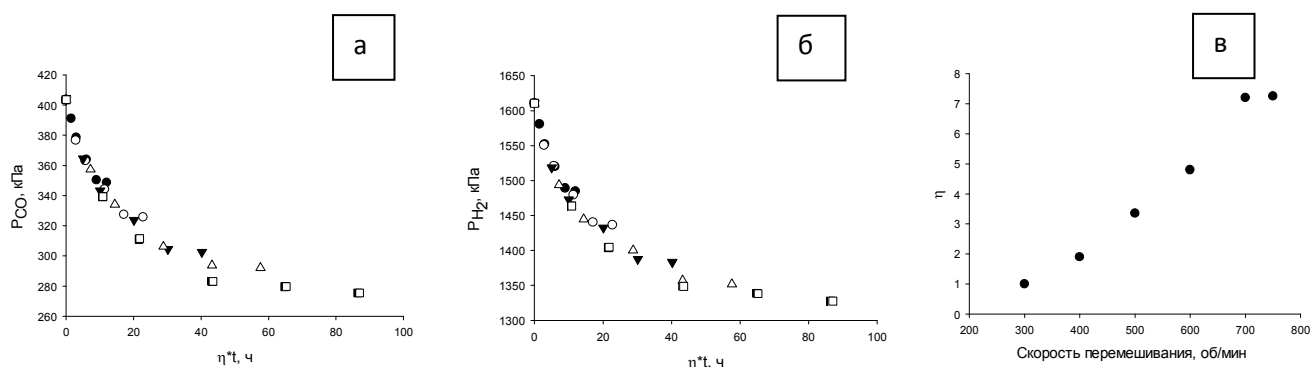


Рисунок 3.16 – Линейное преобразование кинетических кривых расходования СО (а) и водорода (б) и зависимость η от скорости перемешивания: ● – 300 об/мин; ○ – 400 об/мин; ▼ – 500 об/мин; Δ - 600 об/мин; ■ – 700 об/мин; □ – 750 об/мин

Для оценки влияния внешнедиффузионного торможения на образование продуктов СФТ была построена корреляция расходования СО и Н₂ (Рисунок 3.17), а также рассчитаны селективности по группам продуктов (Таблица 3.11).

Полученные зависимости имеют линейный характер, причем наклон прямой не изменяется с изменением скорости перемешивания, что позволяет предположить, что внешняя диффузия не оказывает влияния на механизм образования продуктов СФТ. Это подтверждается близкими значениями селективностей по группам продуктов (см. Таблицу 3.11).

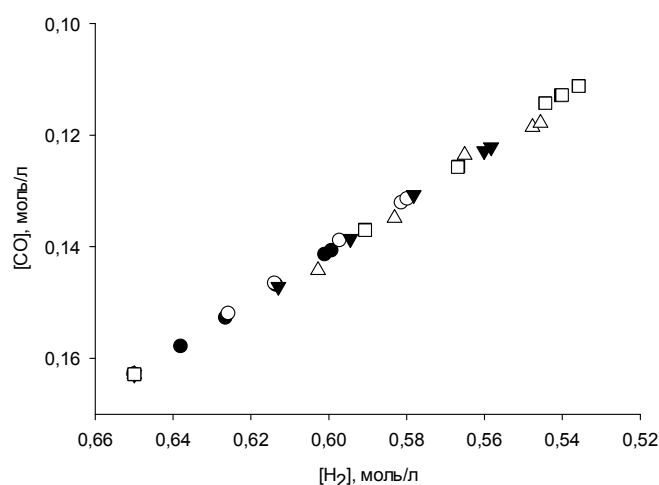


Рисунок 3.17 - Корреляция расходования СО и Н₂ в процессе синтеза Фишера-Тропша при различной скорости перемешивания: ● – 300 об/мин; ○ – 400 об/мин; ▼ – 500 об/мин; Δ - 600 об/мин; ■ – 700 об/мин; □ – 750 об/мин

Таблица 3.11 – Интегральные селективности по группам продуктов синтеза Фишера-Тропша при различной скорости перемешивания

Скорость перемешивания, об/мин	Конверсия*, мольн. %	Селективность**, мольн. %			
		С ₁ -С ₄	С ₅ -С ₁₁	Оксигенаты С ₂ -С ₄	Олефины С ₅ -С ₆
300	9,8	1,3	97,8	0,4	0,5
400	14,7	1,2	98,1	0,3	0,4
500	19,7	1,2	98,2	0,2	0,4
600	24,1	1,1	98,5	0,2	0,3
700	29,8	1,1	98,5	0,2	0,3
750	29,8	1,1	98,5	0,2	0,3

* Конверсия рассчитана при 6 часах

** Селективность рассчитана при максимальной конверсии

3.3.2 Изучение влияния размера гранул катализатора на конверсию синтез-газа

Определение влияния внутридиффузионных ограничений в процессе жидкофазного синтеза Фишера-Тропша проводилось путем оценки зависимости коэффициента трансформации от размера гранул катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ. Кинетические кривые расходования компонентов синтез-газа во времени при различных диаметрах гранул катализатора представлены на рисунке 3.18.

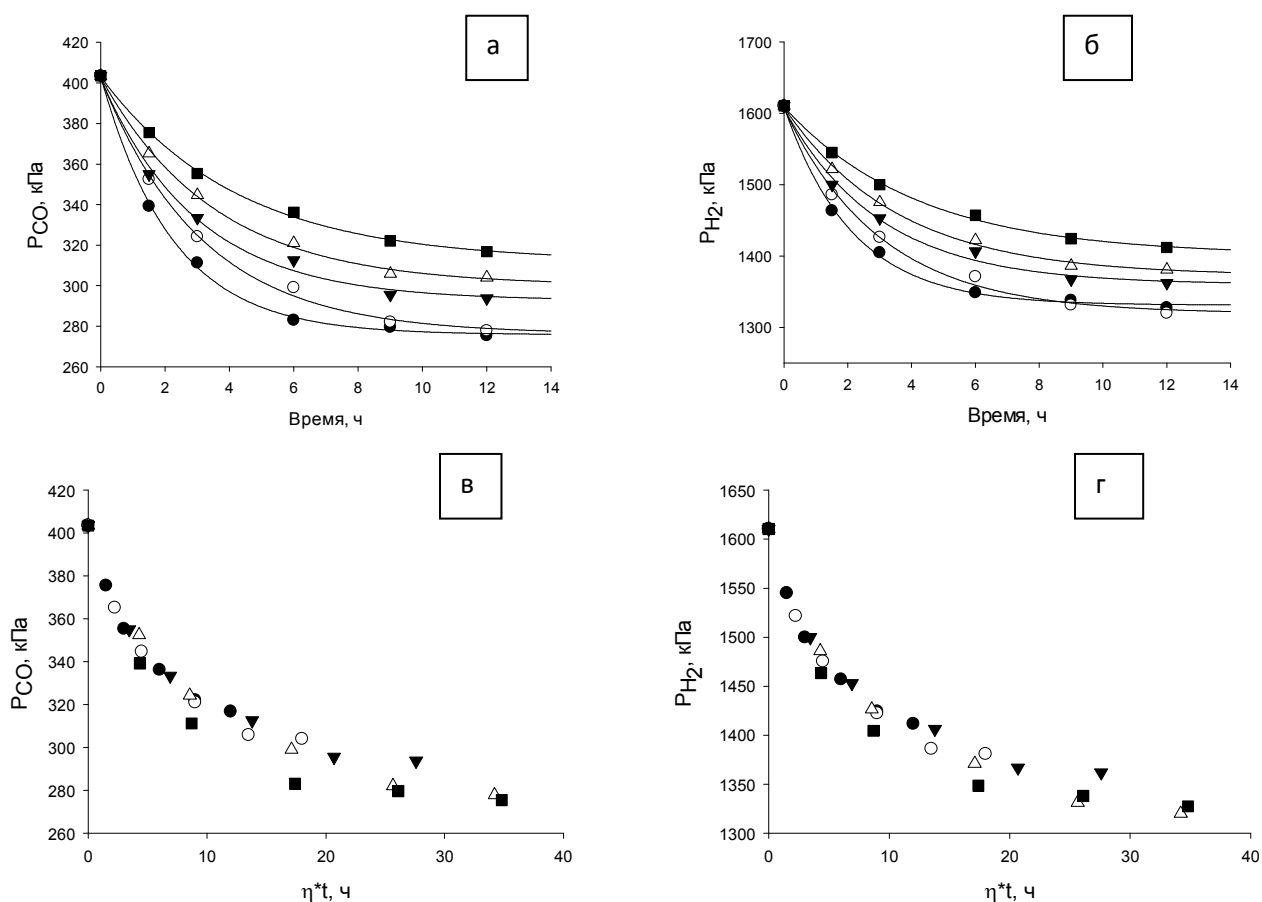


Рисунок 3.18 – Кинетические кривые расходования CO (а) и H₂ (б) во времени при варьировании размера гранул катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ и линейное преобразование кинетических кривых расходования CO (в) и водорода (г): ■ – 150 мкм; Δ – 120 мкм; ▼ – 100 мкм; ○ – 75 мкм; ● – 60 мкм

Эксперименты проводились при следующих условиях: температура процесса – 200 °С, давление синтез-газа – 2,0 МПа, растворитель – н-додекан,

масса катализатора – 0,1000 г, состав синтез-газа – $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:4$ (об.), скорость перемешивания - 750 об/мин. Размер гранул катализатора варьировался при синтезе путем разделения измельченного носителя на фракции со средним диаметром 150, 120, 100, 75 и 50 мкм. В качестве «стандартной» была выбрана кинетическая кривая, полученная при использовании фракции катализатора со диаметром 150 мкм.

Уменьшение размера гранул катализатора от 150 до 100 мкм приводит к росту коэффициента трансформации (Рисунок 3.19 а). При дальнейшем уменьшении диаметра частиц катализатора значение η изменяется незначительно. Можно считать, что при диаметре частиц 75 мкм устраняются внутридиффузионные торможения и процесс протекает в кинетическом режиме. Все дальнейшие исследования проводились с применением катализаторов с размером гранул не более 75 мкм.

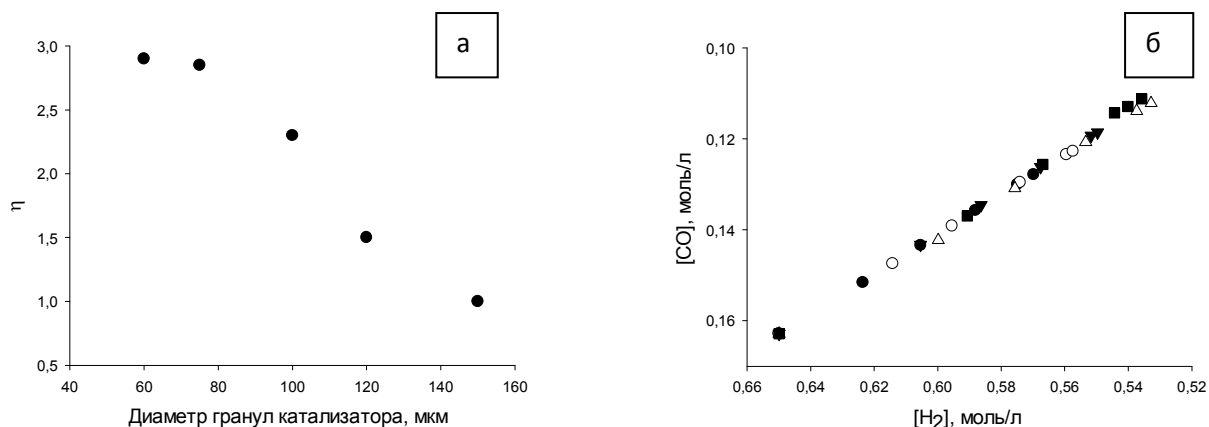


Рисунок 3.19 – Зависимость η от размера гранул катализатора (а) и корреляция расхода CO и H_2 в процессе синтеза Фишера-Тропша при различном диаметре гранул катализатора (б): ■ – 150 мкм; Δ – 120 мкм; ∇ – 100 мкм; \circ – 75 мкм; \bullet – 60 мкм

Корреляции расхода CO и H_2 имеют линейный характер с одинаковым наклоном прямой (Рисунок 3.19 б). То есть внутренняя диффузия, как и внешняя, практически не оказывает влияния на образование продуктов

СФТ, и, соответственно, не меняет механизма реакции, что подтверждается близкими значениями селективностей по группам продуктов (см. Таблицу 3.12).

Таблица 3.12 – Интегральные селективности по группам продуктов синтеза Фишера-Тропша при различном размере гранул катализатора

Диаметр гранул, мкм	Конверсия*, мольн. %	Селективность**, мольн. %			
		C ₁ -C ₄	C ₅ -C ₁₁	Оксигенаты C ₂ -C ₄	Олефины C ₅ -C ₆
150	16,7	1,4	97,8	0,4	0,4
120	20,4	1,2	98,2	0,3	0,3
100	22,5	1,1	98,4	0,3	0,3
75	29,8	1,1	98,5	0,2	0,3
60	29,8	1,1	98,5	0,2	0,3

* Конверсия рассчитана при 6 часах

** Селективность рассчитана при максимальной конверсии

На основании проведенных экспериментов было найдено, что при скорости перемешивания более 700 оборотов мешалки в минуту и размере гранул катализатора менее 75 мкм устраняются внутри- и внешнедиффузионные торможения на границе жидкость – твердый катализатор.

3.4 Исследование влияния условий проведения процесса жидкофазного синтеза Фишера-Тропша в присутствии катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ

3.4.1 Исследование влияния массы катализатора

Изучение влияния массы внесенного в систему катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ на жидкофазный синтез Фишера-Тропша проводилось в серии экспериментов при следующих условиях: температура - 200°C, давление синтез-газа – 2,0 МПа, растворитель – н-додекан, состав синтез-газа – CO:H₂ = 1:4 (об.), скорость перемешивания - 750 об/мин, размер гранул катализатора – менее 75 мкм. Масса катализатора варьировалась от 0,0500 до 0,2000 г. Принимая во

внимание начальную концентрацию СО и равномерность распределения металлсодержащих фаз на поверхности сверхсшитого полистирола, соотношение СО к катализатору в экспериментах составило 0,081, 0,041 и 0,020 моль СО / г металла соответственно. Полученные кинетические кривые расходования СО и Н₂ представлены на рисунке 3.20 (а, б).

Увеличение массы используемого катализатора ожидается увеличивает скорость процесса жидкофазного СФТ. Зависимость коэффициента трансформации от массы катализатора представлена на Рисунке 3.20 в. Линейный характер полученной зависимости указывает на первый порядок реакции по катализатору.

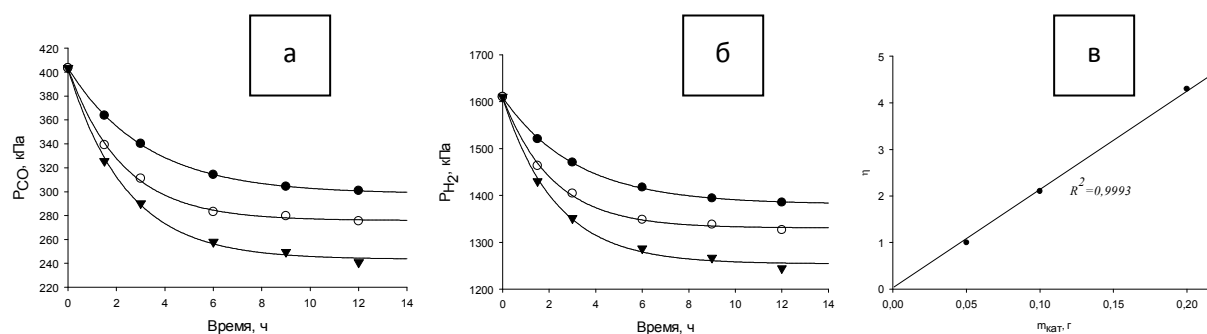


Рисунок 3.20 – Кинетические кривые расходования СО (а) и водорода (б) при различной массе катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ; зависимость η от массы катализатора (в): ● – 0,0500 г; ○ – 0,1000 г; ▼ – 0,2000 г

Интересно отметить, что увеличение массы катализатора приводит к значительному увеличению доли легких углеводородов в реакционной смеси (см. Таблицу 3.13). Такой эффект может быть связан с увеличением количества активных центров для адсорбции СО и водорода. Учитывая при этом конкурентность адсорбции реагентов и продуктов на активных центрах катализатора и преимущественность адсорбции СО (см п. 3.5.6), можно предположить, что при увеличении массы катализатора на объем реакционной смеси значительно увеличивается количество свободных активных центров, на которых адсорбируется водород, и процессы гидрирования (а возможно и

гидрогенолиза образующихся углеводородов) протекают с более высокой скоростью, что подтверждается не только более высоким соотношением Н/С (Рисунок 3.21 б), но и изменением этого соотношения во время реакции (Рисунок 3.21 а). Это подтверждается также сдвигом селективности к образованию более легких продуктов синтеза Фишера-Тропша (Таблица 3.13) и отсутствием олефинов и оксигенатов в составе жидкой фазы после реакции.

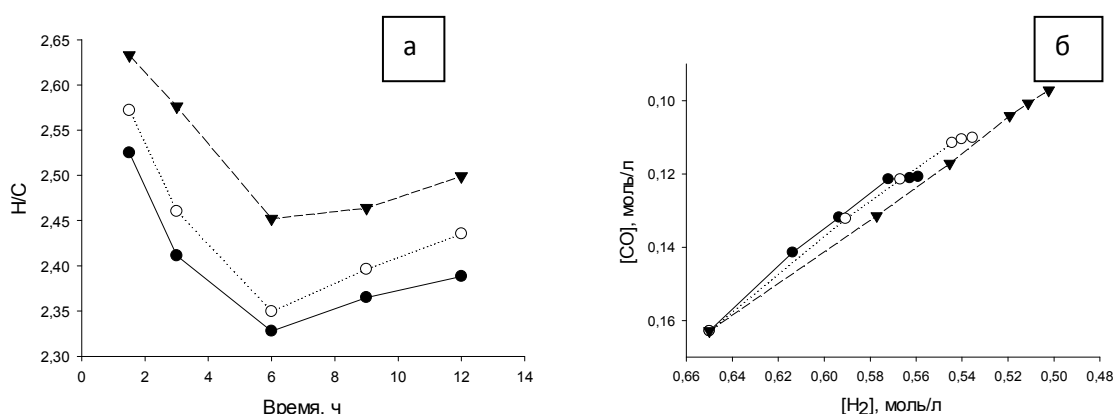


Рисунок 3.21 – Изменение соотношения H₂/CO во времени (а) и корреляция расходования CO и H₂ в процессе синтеза Фишера-Тропша при различной массе катализатора (б): ● – 0,0500 г; ○ – 0,1000 г; ▼ – 0,2000 г

Таблица 3.13 – Интегральные селективности по группам продуктов синтеза Фишера-Тропша при различной массе катализатора

Масса катализатора, г	Конверсия*, мольн. %	Селективность**, мольн. %			
		C ₁ -C ₄	C ₅ -C ₁₁	Оксигенаты C ₂ -C ₄	Олефины C ₅ -C ₆
0,0500	22,1	0,8	90,4	7,3	1,5
0,1000	29,8	1,1	98,5	0,2	0,3
0,2000	36,1	14,7	85,3	0,0	0,0

* Конверсия рассчитана при 6 часах

** Селективность рассчитана при максимальной конверсии

3.4.2 Исследование влияния температуры

Для оценки влияния температуры на жидкофазный процесс синтеза Фишера-Тропша при использовании катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ была проведена серия экспериментов по варьированию температуры проведения процесса от 150 до 250 °С. Остальные параметры синтеза были постоянными: давление синтез-газа – 2,0 МПа, растворитель – н-додекан, масса катализатора – 0,1 г, состав синтез-газа – $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:4$ (об.), скорость перемешивания - 750 об/мин, размер гранул катализатора – менее 75 мкм.

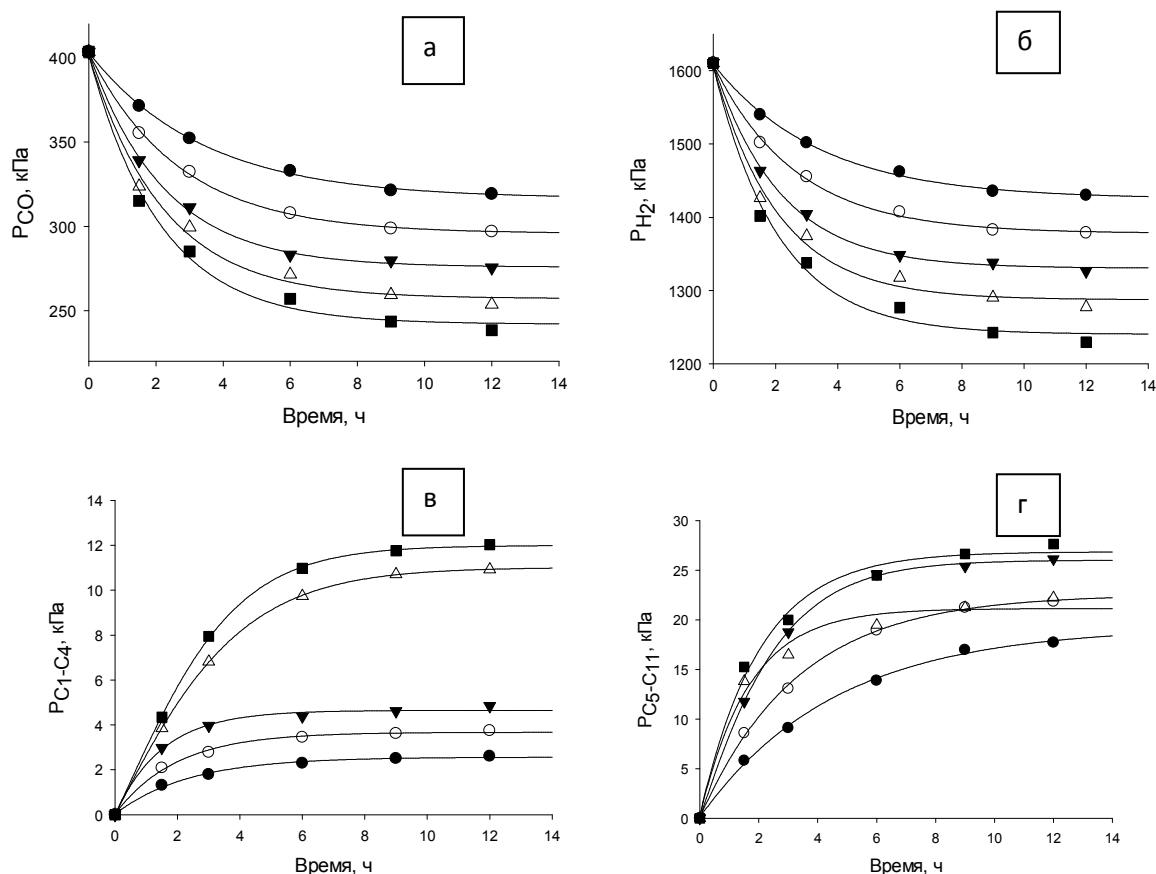


Рисунок 3.22 – Кинетические кривые расходования CO (а) и H_2 (б) и накопления продуктов $\text{C}_1\text{-C}_4$ (в), $\text{C}_5\text{-C}_{11}$ (г) во времени в присутствии катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ при варьировании температуры: ● – 150 °С; ○ – 175 °С; ▼ – 200 °С; △ – 225 °С; ■ – 250 °С

Полученные кинетические кривые влияния температуры на конверсию компонентов синтез-газа и образование алканов представлены на рисунке 3.22. Из рисунка видно, что увеличение температуры процесса закономерно приводит к увеличению скорости расходования обоих реагентов - CO и H₂. Интересным эффектом увеличения температуры оказалось уменьшение ингибирования процесса с ростом температуры, что приводит к увеличению конверсии исходных реагентов. Например, для катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ происходит увеличение максимально достигаемой конверсии с 18,5 до 36,3 мольн. %. Подобная тенденция может быть связана с ускорением десорбции воды с поверхности катализатора при росте температуры.

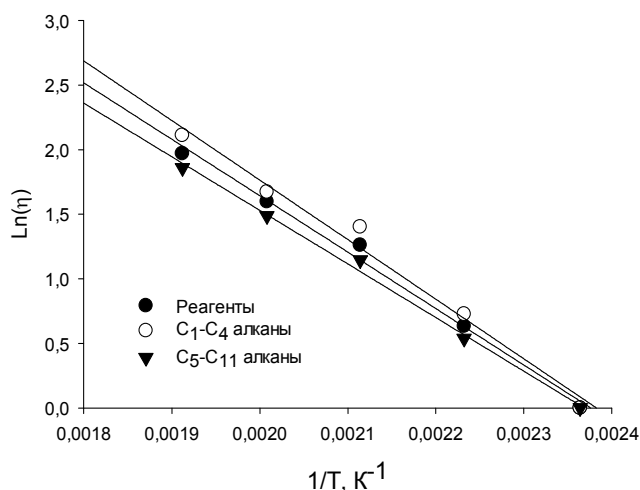


Рисунок 3.23 - Зависимость $\ln(\eta)$ vs $1/T$ для расходования реагентов и образования алканов

Для полученных зависимостей было проведено преобразование кинетических кривых расходования реагентов и рассчитан коэффициент трансформации. Так как коэффициент трансформации отражает относительную активность катализатора, то есть коэффициент соотношения скоростей процесса при одинаковых концентрациях реагентов, его можно использовать в качестве замены константы скорости реакции, в частности в уравнении Аррениуса в виде (3.2). По данным влияния температуры на процесс синтеза Фишера-Тропша были построены зависимости в координатах $\ln(\eta)$ vs $1/T$ (Рисунок 3.23).

$$\eta = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.2)$$

где η – коэффициент трансформации, A – предэкспоненциальный множитель, E_a – кажущаяся энергия активации [кДж·моль⁻¹], R – универсальная газовая постоянная [Дж·моль⁻¹·К⁻¹], T – абсолютная температура [К]

Кажущиеся энергии активации вычислялись по тангенсу угла наклона полученных зависимостей (Таблица 3.14). Энтальпийный и энтропийный факторы вычислялись по Уравнениям 3.3, 3.4.

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (3.3)$$

где ΔH^\ddagger – энтальпия активации [кДж·моль⁻¹], R – универсальная газовая постоянная [Дж·моль⁻¹·К⁻¹], T – абсолютная температура [К]

$$\Delta S^\ddagger = 4,576 \cdot \lg \frac{A}{T} - 49,21 \quad (3.4)$$

где ΔS^\ddagger – энтальпия активации [кДж·моль⁻¹·К⁻¹], A – предэкспоненциальный множитель, T – абсолютная температура [К]

Таблица 3.14 – Рассчитанные значения кажущейся энергии активации, предэкспоненциальных множителей, энтальпии и энтропии активации

Значения	Реагенты	C ₁ -C ₄ алканы	C ₅ -C ₁₁ алканы
Кажущаяся энергия активации, E_a , кДж·моль ⁻¹	36,3	34,5	38,4
Предэкспоненциальный множитель уравнения (3.2), A	$3,0 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^4$
Энтальпия активации, ΔH_{473}^\ddagger , кДж·моль ⁻¹	32,4	30,6	34,5
Энтропия активации, ΔS_{473}^\ddagger , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	-41,0	-42,1	-39,7

Как видно из данных таблицы 3.14 энергия активации образования низкомолекулярных алканов имеет меньшее значение по сравнению с жидкими

углеводородами, что хорошо коррелирует с увеличением селективности по легким углеводородам при повышении температуры (см. Таблицу 3.15, Рисунок 3.24 е). Такой эффект может быть связан со снижением вязкости растворителя, вследствие чего увеличивается скорость десорбции продуктов реакции, что снижает скорости роста цепи в синтезе Фишера-Тропша. Следует отметить, что полученные значения энергии активации на исследуемом катализаторе ниже в сравнении с литературными данными. Так, например, для кобальтсодержащих катализаторов в газофазном процессе энергия активации составила около 100 кДж/моль [184]. Для катализатора Fe-Mn/SiO₂ энергия активации в газофазном процессе составила 21,9 кДж/моль [185, 186]. Также некоторые исследователи сообщали, что энергия активации для конверсии СО на различных катализаторах варьировалась от 20 до 40 кДж/моль [183 - 186]

Таблица 3.15 – Интегральные селективности по группам продуктов синтеза Фишера-Тропша при максимальной конверсии

Температура, °С	Конверсия*, мольн. %	Селективность**, мольн. %			
		C ₁ -C ₄	C ₅ -C ₁₁	Оксигенаты C ₂ -C ₄	Олефины C ₅ -C ₆
150	17,5	0,6	83,9	5,8	9,7
175	23,7	0,8	92,4	2,6	4,2
200	29,8	1,1	98,4	0,2	0,3
225	32,7	7,3	92,7	0,0	0,0
250	36,3	9,9	90,1	0,0	0,0

* Конверсия рассчитана при 6 часах

** Селективность рассчитана при максимальной конверсии

Изменение селективности по основным продуктам синтеза Фишера-Тропша показывает, что при увеличении температуры меняется соотношение скоростей отдельных стадий. Зависимость накопления продуктов с определенным числом атомов углерода во времени представлена кривыми распределения Андерсена-Шульца-Флори (Рисунок 3.24).

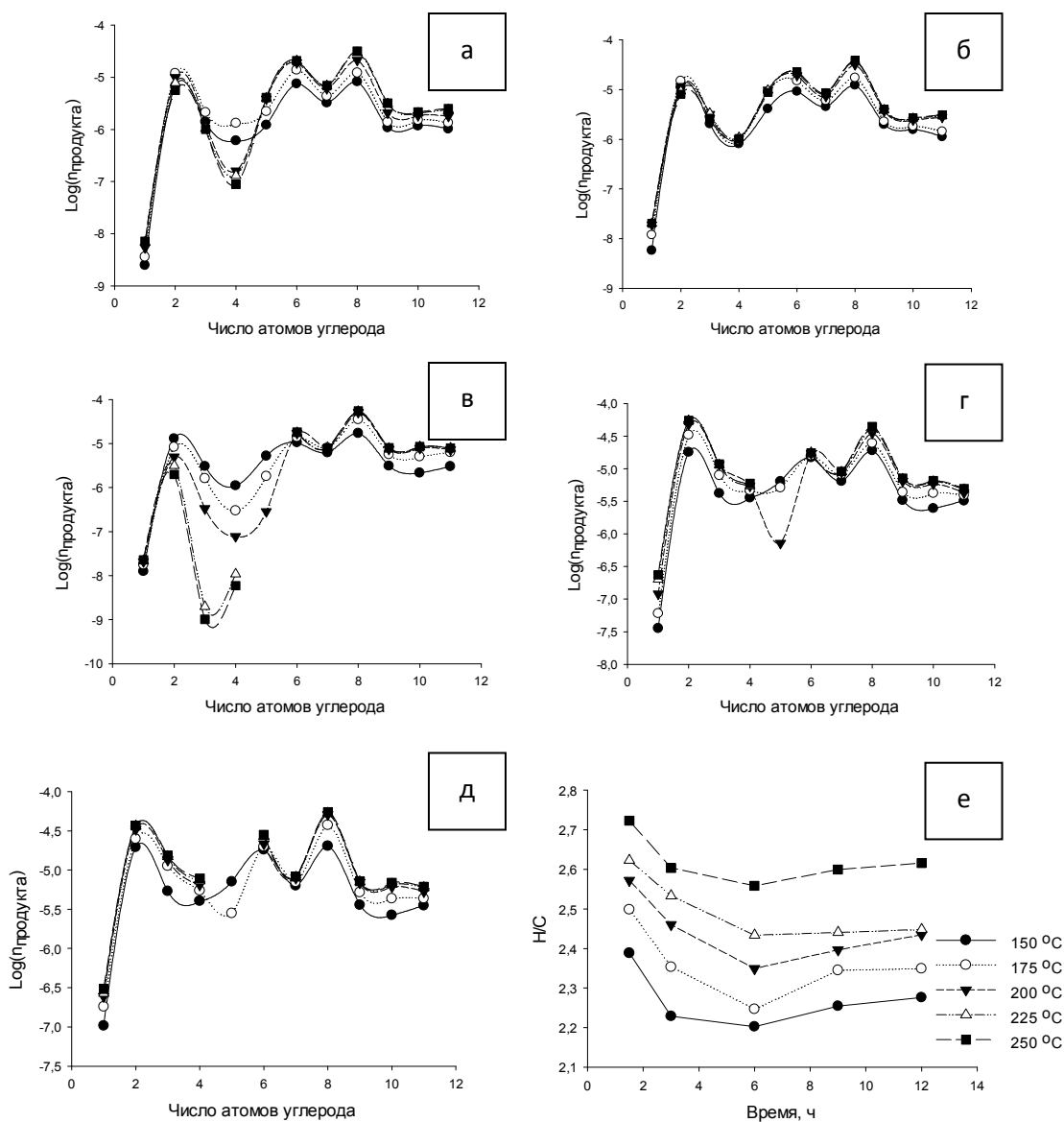


Рисунок 3.24 – Молекулярно-массовое распределение продуктов жидкофазного синтеза Фишера-Тропша в присутствии 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ при варьировании температуры: 150 °С (а), 175 °С (б), 200 °С (в), 225 °С (г), 250 °С (д); изменение соотношения H_2/CO во времени (е): ● – 1,5 часа; ○ – 3 часа; ▼ – 6 часов; Δ – 9 часов; ■ – 12 часов

Основные отличия в кривых накопления продуктов жидкофазного СФТ при различной температуре наблюдаются для соединений с числом атомов углерода 1-5 (Рисунок 3.24 а-д). Так, при повышении температуры от 150 до 200 °С снижается содержание оксигенатов C_2-C_4 в реакционной смеси, тогда как количество образовавшегося метана изменяется незначительно. Рост температуры

от 200 до 250 °С приводит к значительному увеличению содержания метана, этана, пропана и бутана в продуктах. C₅ и C₆ олефины подвергаются гидрированию в процессе СФТ, причем скорость гидрирования увеличивается с увеличением температуры (например, при 150 и 175 °С содержание олефинов сопоставимо с содержанием алканов в пробе). Содержание в катализате жидких алканов для всего изученного диапазона температур зримо увеличивается на первых часах эксперимента, а после 6 часов мало изменяется (см. Рисунок 3.24 а-д).

3.4.3 Исследование влияния общего давления

Промышленные процессы синтеза Фишера-Тропша, как правило, проводятся при высоком давлении. Для оценки влияния общего давления на процесс синтеза Фишера-Тропша в присутствии 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ был проведен ряд экспериментов при следующих условиях: температура - 200°С, растворитель – н-додекан, масса катализатора – 0,1000 г, состав синтез-газа – CO:H₂ = 1:4 (об.), скорость перемешивания - 750 об/мин, размер гранул катализатора – менее 75 мкм. Общее давление синтез-газа варьировалось от 0,5 до 4,0 МПа. Кинетические кривые расходования реагентов, полученные при разных давлениях синтез-газа, приведены на рисунке 3.25 (а, б).

Увеличение давления ведет к росту абсорбции синтез-газа в растворителе и к насыщению поверхности катализатора реагентами, тем самым ускоряя процесс СФТ [196 - 198]. Кроме того, увеличение общего давления приводит к росту конверсии СО от 10,9 до 36,6 мольн. % при 0,5 и 4,0 МПа соответственно (см. Таблицу 3.16), то есть увеличение давления снижает ингибирование катализатора. Предполагая конкурентный механизм ингибирования, увеличение давления (концентрации) молекул реагентов увеличивает степень их адсорбции на активных центрах катализатора. Следовательно, изменяя давление синтез-газа можно регулировать процесс торможения реакции.

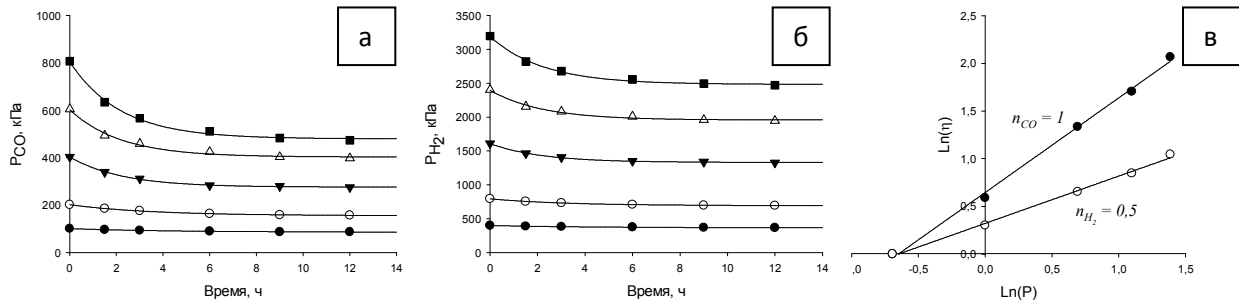


Рисунок 3.25 – Кинетические кривые расходования СО (а) и водорода (б) в присутствии катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ при различном давлении; ● – 0,5 МПа; ○ – 1,0 МПа; ▼ – 2,0 МПа; Δ – 3,0 МПа; ■ – 4,0 МПа; зависимости $\text{Ln}(\eta^{\text{CO}})$ (черные точки) и $\text{Ln}(\eta^{\text{H}_2})$ (белые точки) vs $\text{Ln}(P)$ (в)

Для оценки скорости процесса, полученные кинетические кривые расходования СО были сначала совмещены по оси Y путем умножения парциального давления на соответствующий коэффициент (равный соотношению общего давления). По сути дела, указанной процедурой мы перевели кинетические кривые рисунка 3.25 в координаты с безразмерной абсциссой

$$\frac{d\left(\frac{[P_{\text{CO}}]}{[P_{\text{CO}}]_0}\right)}{dt} = f\left\{\left(\frac{[P_{\text{CO}}]}{[P_{\text{CO}}]_0}\right) \cdot [P_{\text{H}_2}]\right\} \quad (3.5)$$

и, соответственно:

$$\frac{d\left(\frac{[P_{\text{H}_2}]}{[P_{\text{H}_2}]_0}\right)}{dt} = f\left\{\left(\frac{[P_{\text{H}_2}]}{[P_{\text{H}_2}]_0}\right) \cdot [P_{\text{CO}}]\right\} \quad (3.6)$$

Далее, ось времени была линейно трансформирована как $\eta^{\text{CO}} \cdot t$ и $\eta^{\text{H}_2} \cdot t$, соответственно. Для рассчитанных значений коэффициентов трансформации были построены зависимости логарифмов скоростей реакции, определенных уравнениями 3.5 и 3.6, от логарифмов текущих парциальных давлений водорода

или оксида углерода. По тангенсу угла наклона полученных линейных зависимостей были определены частные порядки реакции, которые составили: для CO – 1, для H₂ – 0,5.

Таблица 3.16 – Интегральные селективности по группам продуктов синтеза Фишера-Тропша при варьировании общего давления синтез-газа

Давление, МПа	Конверсия*, мольн. %	Селективность**, мольн. %			
		C ₁ -C ₄	C ₅ -C ₁₁	Оксигенаты C ₂ -C ₄	Олефины C ₅ -C ₆
0,5	10,9	6,6	89,0	1,8	2,6
1,0	18,6	2,8	94,6	1,2	1,4
2,0	29,8	1,1	98,5	0,2	0,3
3,0	33,3	0,9	99,0	0,1	0,0
4,0	36,6	0,7	99,3	0,0	0,0

* Конверсия рассчитана при 6 часах

** Селективность рассчитана при максимальной конверсии

При увеличении парциального давления CO в системе, водород расходуется в меньшей степени по сравнению с CO, указывая на получение продуктов с большей молекулярной массой. Действительно, повышение давления в системе от 0,5 до 4,0 МПа привело к снижению селективности по газообразным углеводородам с 6,6 до 0,7 мольн. % (Таблица 3.16). При этом увеличение давления также приводит к сдвигу селективности к образованию продуктов с большим числом углеродных атомов в молекуле (в частности, C₇-C₉), и к уменьшению соотношения Н/С при увеличении длительности процесса (Рисунок 3.19). Увеличение давления ведет к конденсации газообразных при стандартных условиях углеводородов на поверхности и в порах катализатора, препятствуя их десорбции [199]. Нахождение легких углеводородов в жидкой фазе и на поверхности катализатора приводит к увеличению вероятности роста цепи и протеканию вторичных процессов (гидрирования, циклизации и т.д.) [199]. Стоит отметить, что снижение общего давления синтез-газа также приводит к увеличению селективности к кислородсодержащим продуктам и олефинам за счет снижения скоростей вторичных процессов гидрирования. Таким образом, в случае

жидкофазного процесса роль давления заключается не только во влиянии на скорость процесса, но и в изменении вероятности роста цепи до определенного количества атомов углерода.

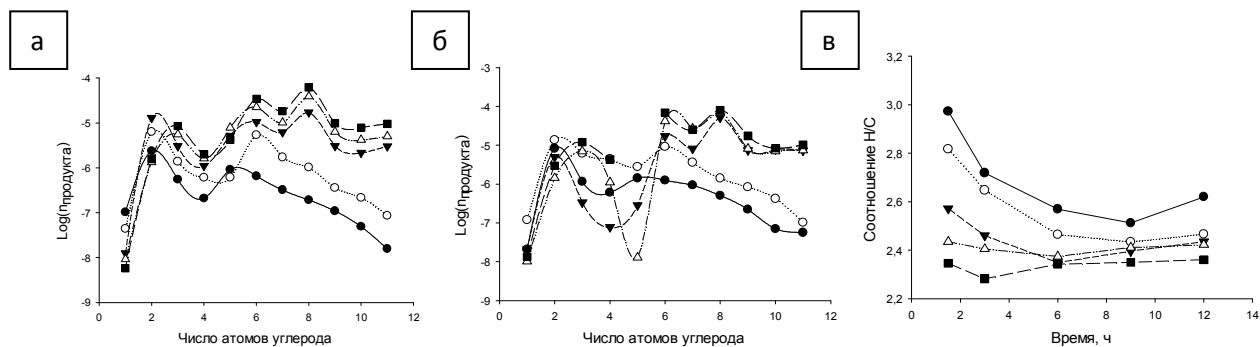


Рисунок 3.26– Молекулярно-массовое распределение продуктов жидкофазного синтеза Фишера-Тропша в присутствии 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ при варьировании общего давления на 1,5 часах (а) и 6 часах процесса (б); изменение соотношения Н/С во времени (в): ● – 0,5 МПа; ○ – 1,0 МПа; ▼ – 2,0 МПа; Δ – 3,0 МПа; ■ – 4,0 МПа

Анализ кривых молекулярно-массового распределения (Рисунок 3.26 а) показывает, что при давлении синтез-газа 0,5 МПа наблюдается два максимума, соответствующих образованию продуктов C_2 и C_5 . Увеличение давления до 1,0 МПа ведет к сдвигу максимумов и накоплению продуктов C_3 и C_6 . При более высоких давлениях (от 2,0 до 4,0 МПа) максимумы накопления наблюдаются для алканов C_6 и C_8 . Увеличение продолжительности процесса (Рисунок 3.26 б) ведет к снижению количества образовавшихся продуктов с числом атомов углерода 1-5 и к соответственному росту алканов C_9 - C_{11} . То есть можно заключить, что скорости процессов роста цепи зависят как от давления, так и от времени нахождения реагентов и продуктов в системе.

3.4.4 Исследование влияния состава синтез-газа

Состав синтез-газа и исходное соотношение H_2/CO играют важную роль в процессе синтеза Фишера-Тропша. Была проведена серия экспериментов по синтезу Фишера-Тропша в присутствии 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ при различных объемных соотношениях $CO:H_2$ (1:1, 1:2, 1:3, 1:4). Условия проведения процесса были выбраны на основании предыдущих исследований: температура - $200^\circ C$, растворитель – н-додекан, масса катализатора – 0,1000 г, общее давление – 2,0 МПа, скорость перемешивания - 750 об/мин, размер гранул катализатора – менее 75 мкм. Кинетические кривые расходования реагентов, полученные при различных соотношениях $CO:H_2$, приведены на рисунке 3.27 а, б.

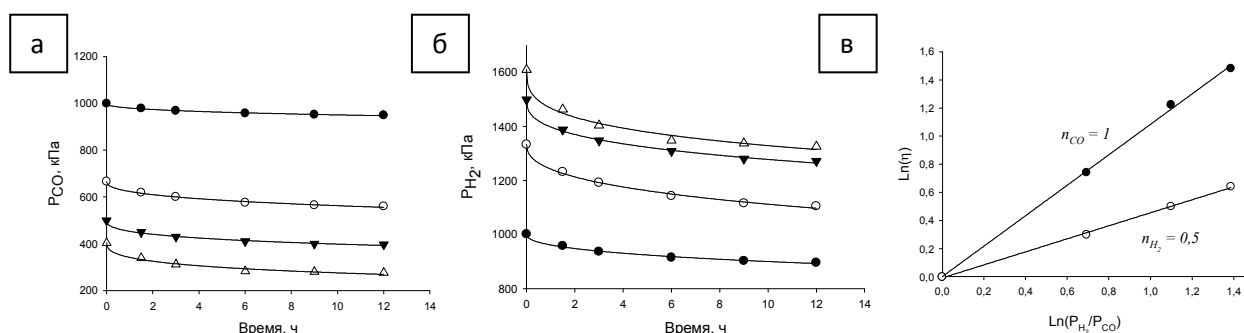


Рисунок 3.27 – Кинетические кривые расходования CO (а) и водорода (б) в присутствии катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ при различном соотношении H_2/CO : ● – 1 : 1; ○ – 1 : 2; ▼ – 1 : 3; Δ – 1 : 4; зависимости $\ln(\eta^{CO})$ (черные точки) и $\ln(\eta^{H_2})$ (белые точки) vs $\ln(P_{H_2}/P_{CO})$ (в)

Увеличение содержания водорода в реакционной смеси приводит к увеличению конверсии CO от 4,2 до 29,8 % при соотношении $CO:H_2$ от 1:1 до 1:4, соответственно. Для оценки зависимости скорости процесса от парциальных давлений реагентов мы применили методику, описанную в предыдущем разделе (3.4.3). Полученные кинетические кривые были сначала совмещены по оси Y путем умножения парциального давления реагентов на соответствующий коэффициент, а затем ось времени была линейно трансформирована как $\eta^{CO} \cdot t$ и

$\eta^{H_2 \cdot t}$, соответственно. Для рассчитанных значений коэффициентов трансформации были построены зависимости логарифмов η от логарифма соотношения текущих парциальных давлений водорода или оксида углерода. По тангенсу угла наклона полученных линейных зависимостей были определены частные порядки реакции, которые, как и в случае давления, составили: для CO – 1, для H_2 – 0,5.

Также как и в газофазных процессах, увеличение содержания H_2 приводит к росту селективности к легким углеводородам [196, 197]. Однако, в жидкофазном синтезе большую роль играют процессы абсорбции компонентов синтез-газа в растворитель, а также их адсорбция на катализаторе. В п. 3.5.6 показано, что на поверхности синтезированного рутений-железосодержащего катализатора хемосорбция CO имеет больший порядок по сравнению с водородом. В связи с меньшей насыщенностью каталитически активных центров водородом, процессы роста цепи становятся более предпочтительны, чем процесс терминации (Рисунок 3.28).

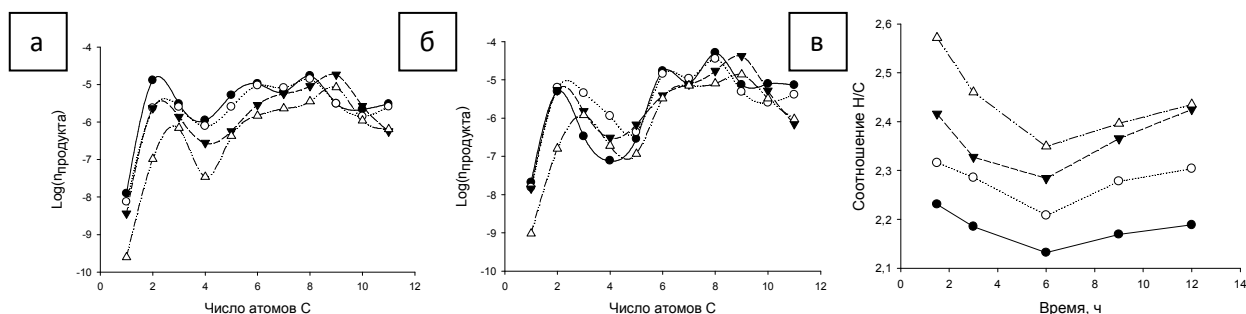


Рисунок 3.28 – Молекулярно-массовое распределение продуктов жидкофазного синтеза Фишера-Тропша в присутствии 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ при варьировании состава синтез-газа на 1,5 часах (а) и 6 часах процесса (б); изменение соотношения Н/С во времени (в): ● – 1 : 1; ○ – 1 : 2; ▼ – 1 : 3; Δ – 1 : 4

Анализ кривых молекулярно-массового распределения (Рисунок 3.28 а,б), полученных при варьировании состава синтез-газа, показал, что при низком соотношении H_2/CO в катализате преобладают продукты C_9 , причем их количество растет с увеличением продолжительности процесса. Тем не менее, при соотношении H_2/CO , равном 1:1 и 1:2 среди продуктов в значительном количестве

присутствуют кислородсодержащие и ненасыщенные соединения C_2-C_5 . Увеличение содержания водорода в газовой смеси сдвигает селективность в сторону образования алканов C_6-C_8 , при этом значительно сокращается содержание C_5-C_6 олефинов и кислородных соединений (Таблица 3.17).

Таблица 3.17 – Интегральные селективности по группам продуктов синтеза Фишера-Тропша при варьировании соотношения H_2/CO

CO:H ₂	Конверсия*, мольн. %	Селективность**, мольн. %			
		C ₁ -C ₄	C ₅ -C ₁₁	Оксигенаты C ₂ -C ₄	Олефины C ₅ -C ₆
1:1	4,2	1,4	84,1	5,4	9,1
1:2	13,6	1,3	89,3	3,8	5,6
1:3	17,8	1,2	95,8	1,2	1,8
1:4	29,8	1,1	98,5	0,2	0,3

* Конверсия рассчитана при 6 часах

** Селективность рассчитана при максимальной конверсии

3.5 Физико-химическое исследование катализатора

2%Fe-1%Ru-СПС-СВ

Для лучшего понимания процессов, протекающих на поверхности катализатора (в частности, взаимодействия реагентов и продуктов СФТ с частицами активной фазы), было проведено исследование структуры и состава катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ. Полученные данные позволят перейти к обоснованной математической модели кинетики процесса СФТ, а также предложить наиболее детальный механизм жидкофазного СФТ в присутствии катализаторов, синтезированных в субкритической воде.

3.5.1 Исследование катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота

На рисунке 3.29 (а) представлена изотерма адсорбции-десорбции азота для полимера, обработанного в условиях синтеза, которую можно отнести к изотерме типа II с петлей гистерезиса типа H4, характерной для микро-мезопористых материалов [200]. Дифференциальная кривая распределения пор по размерам (Рисунок 3.29 б) демонстрирует микро-мезопористую структуру полимера с преобладанием пор диаметром до 10 нм.

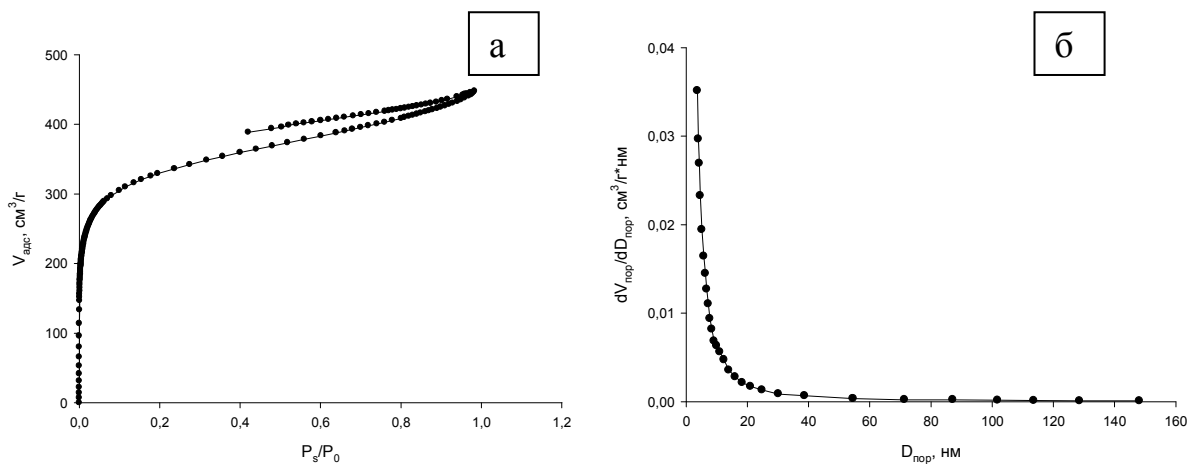


Рисунок 3.29 - Изотерма адсорбции и десорбции азота (а) и дифференциальная кривая распределения пор по размерам (б) для обработанного сверхсшитого полистирола марки MN-270

Нанесение на поверхность сверхсшитого полистирола металла методом осаждения в условиях перегретой воды приводит к изменению пористости полимера. На рисунке 3.30 (а-б) изображены изотермы адсорбции и десорбции азота синтезированных монометаллических образцов 2%Fe-СПС-СВ и 1%Ru-СПС-СВ. Полученные изотермы сходны между собой и их можно отнести к II типу с петлей гистерезиса типа H4, что характерно для мезопористых адсорбентов [200]. Изменения пористости в структуре полимера показаны на рисунке 3.30 (в-

г). Для всех образцов можно наблюдать уменьшение количества пор с диаметром до 10 нм и образование пор диаметром 20-80 нм.

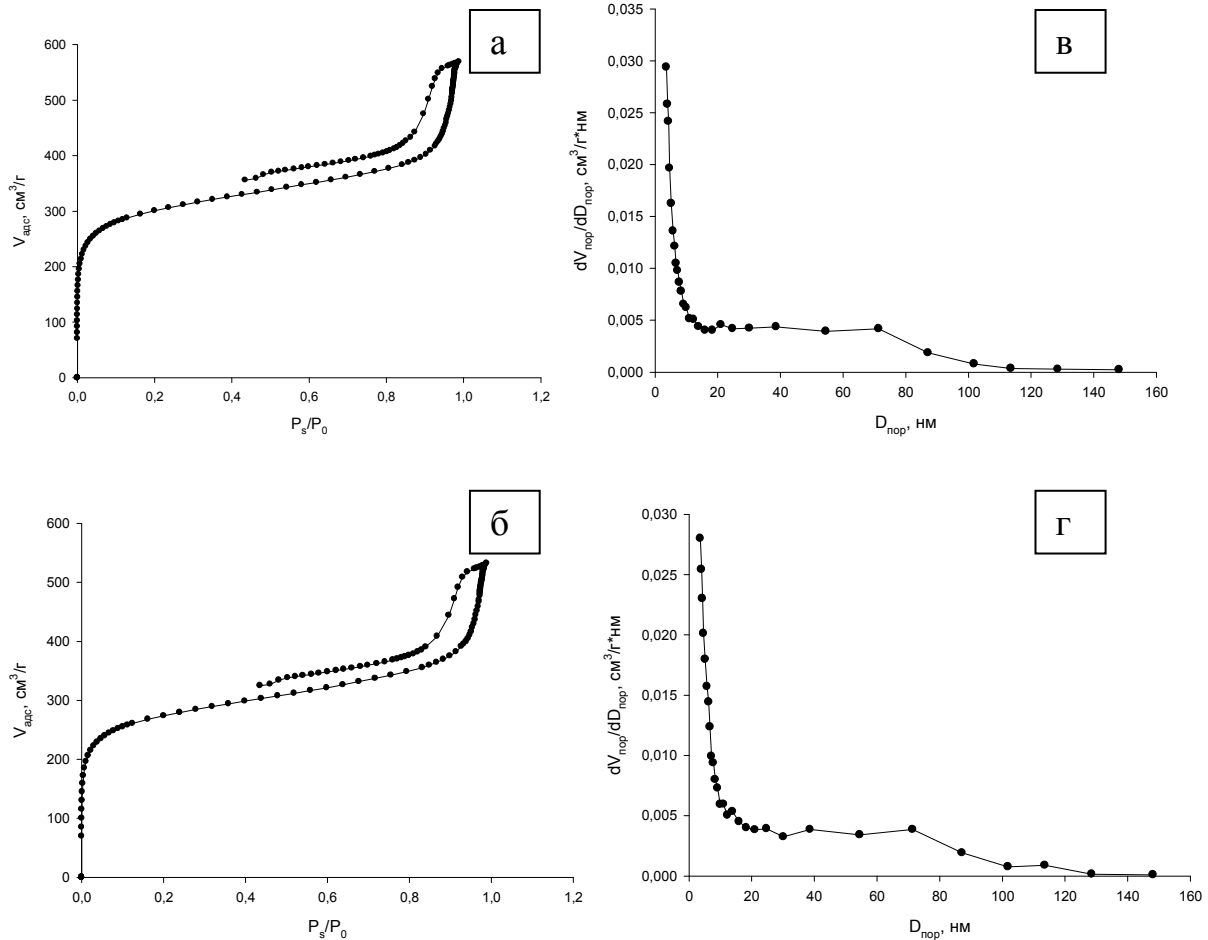


Рисунок 3.30 - Изотермы адсорбции и десорбции азота синтезированных образцов (а) 2%Fe-СПС-СВ, (б) 1%Ru-СПС-СВ, и дифференциальные кривые распределения пор по размерам (в) 2%Fe-СПС-СВ, (г) 1%Ru-СПС-СВ

На рисунке 3.31 (а) изображены изотермы адсорбции и десорбции азота синтезированного биметаллического катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ. Как и в случае монометаллических образцов, изотерма адсорбции-десорбции соответствует II типу с петлей гистерезиса типа Н4. На рисунке 3.31 (б) можно наблюдать уменьшение количества пор с диаметром до 10 нм и образование пор диаметром 20-80 нм. Следует отметить, что бимодальное распределение пор по размерам является благоприятным для многих каталитических процессов, так как

облегчает адсорбцию субстрата и десорбцию продуктов в порах катализатора, а также способствует увеличению дисперсности активной фазы [182, 183].

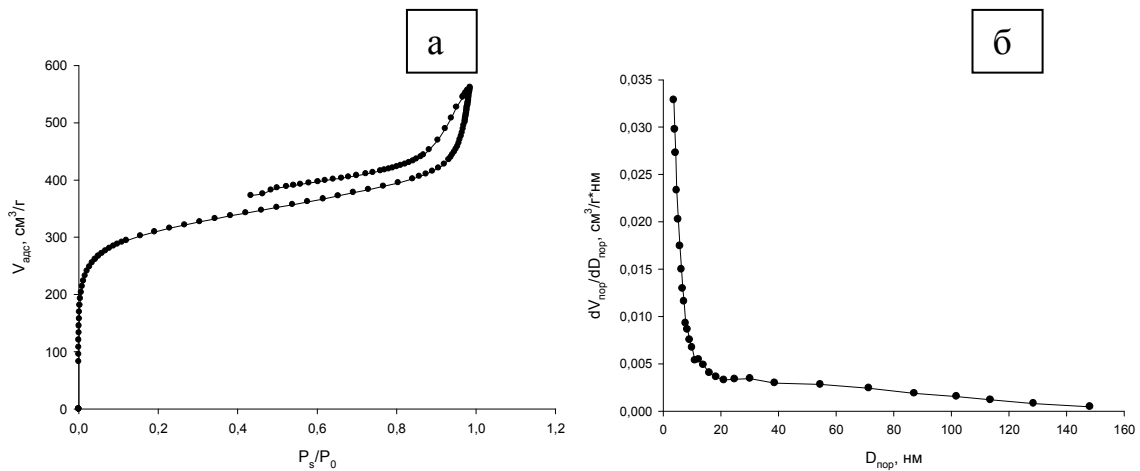


Рисунок 3.31 - Изотермы адсорбции и десорбции азота (а) образца 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ, и дифференциальная кривая распределения пор по размерам (б)

В таблице 3.18 представлены структурные характеристики металлсодержащих образцов. Из приведенных данных видно, что значительного уменьшения удельной площади поверхности при синтезе катализаторов методом осаждения в условиях перегретой воды не происходит.

Более высокое значение площади поверхности биметаллического катализатора, вероятно, связано с уменьшением размеров частиц активной фазы. При формировании монометаллических катализаторов образующиеся крупные частицы закупоривают поры носителя, снижая площадь поверхности.

Таблица 3.18 - Структурные характеристики синтезированных образцов

Образец	Общий объем пор V_p , мл/г	Удельная площадь поверхности			
		Модель Ленгмюра S_L , м ² /г	Модель БЭТ $S_{ВЭТ}$, м ² /г	t-график S_t , м ² /г	
				мезо- и макро-пор	микропор
СПС-обработанный	0,69	1276	1163	247	915
2%Fe-СПС-СВ	0,89	1179	1048	236	806
1%Ru-СПС-СВ	0,82	1076	948	228	749
2%Fe-1%Ru-СПС-СВ	0,89	1217	1092	264	821

3.5.2 Исследование катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии

Для изучения размера и морфологии осажденных в субкритических условиях частиц на полимерный носитель, синтезированные системы были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 3.32 представлены темнопольные и светлопольные ПРЭМ изображения монометаллического железосодержащего образца.



Рисунок 3.32 - Темнопольные и светлопольные ПРЭМ изображения образца 2%Fe-СПС-СВ

Обнаружено, что для монометаллического образца металлсодержащие частицы неравномерно распределены на поверхности полимера и образуют

агломераты. Микрофотографии с большим увеличением представлены на рисунке 3.33.

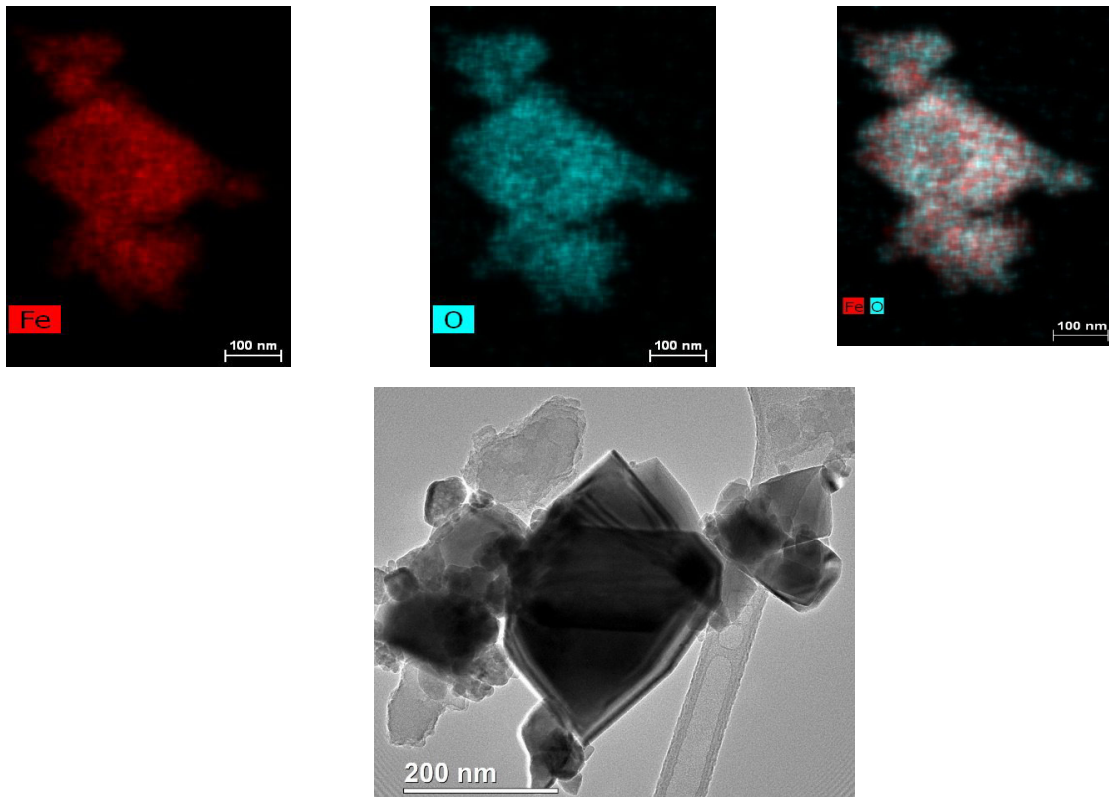


Рисунок 3.33 - Светлопольное ПРЭМ изображения и элементное картирование для образца 2%Fe-СПС-СВ

Осажденные в субкритических условиях железосодержащие частицы представляют собой совокупность октаэдрических кристаллов со средним диаметром от 8 до 200 нм. Светлопольное ПЭМ изображение, двумерный спектр Фурье и расчетная электронограмма образца 2%Fe-СПС-СВ (Рисунок 3.34) позволяет предположить, что в ходе синтеза образуется соединение $\text{Fe}_{21.16}\text{O}_{32.92}$ - магнетит с кубической пространственной группой $R\bar{4}32$ - в ориентации [211] (Рисунок 3.35).

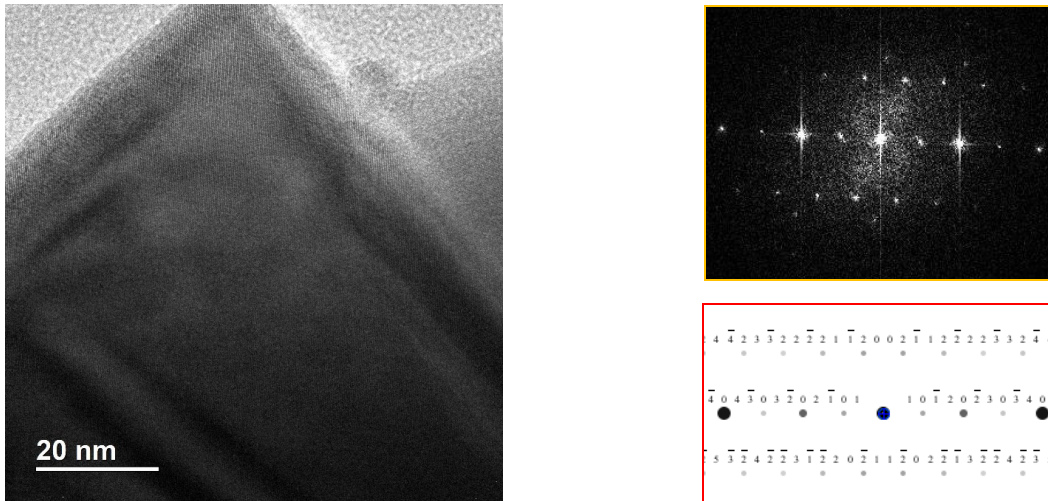
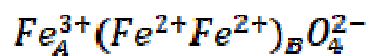


Рисунок 3.34 - Светлопольное ПРЭМ изображение, двумерный спектр Фурье и расчетная электронограмма образца 2%Fe-СПС-СВ

Магнетит Fe_3O_4 принадлежит к семейству ферритов. Катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} размещены в кристаллических многогранниках -тетра (А) и окто-(В)-позициях гранецентрированной кубической решетки обращенной шпинели:



Кристаллическая структура магнетита представлена на рисунке 3.35.

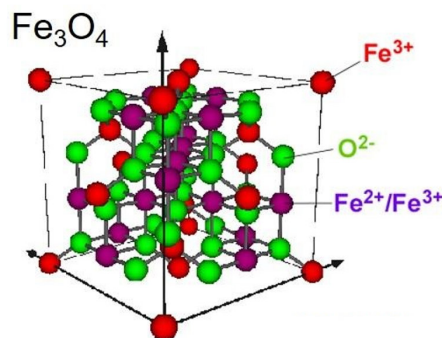


Рисунок 3.35 - Кристаллическая структура магнетита

При совместном осаждении солей железа и рутения на сверхсшитый полистирол наблюдается равномерное распределение металлсодержащих частиц на поверхности и уменьшение их размеров (Рисунок 3.36).

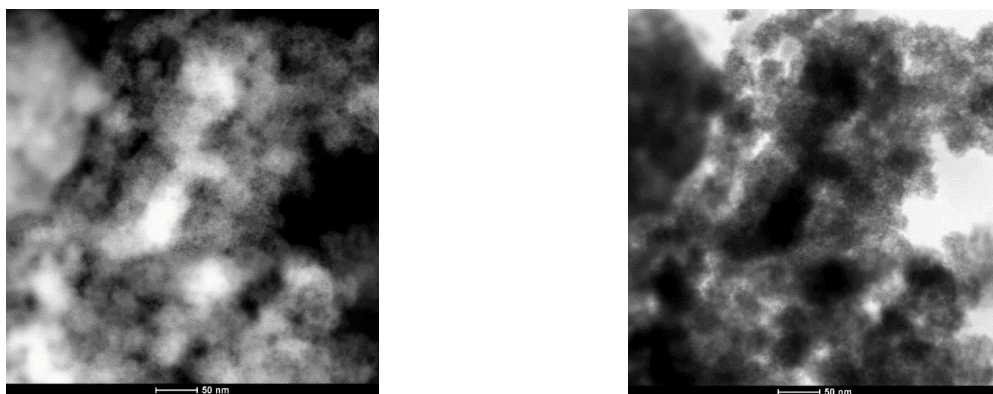


Рисунок 3.36 - Темнопольное и светлопольное изображения образца 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ

Элементное картирование показывает формирование однородной смеси оксидов рутения и железа, нанесенных на сверхсшитый полистирол (Рисунок 3.37).

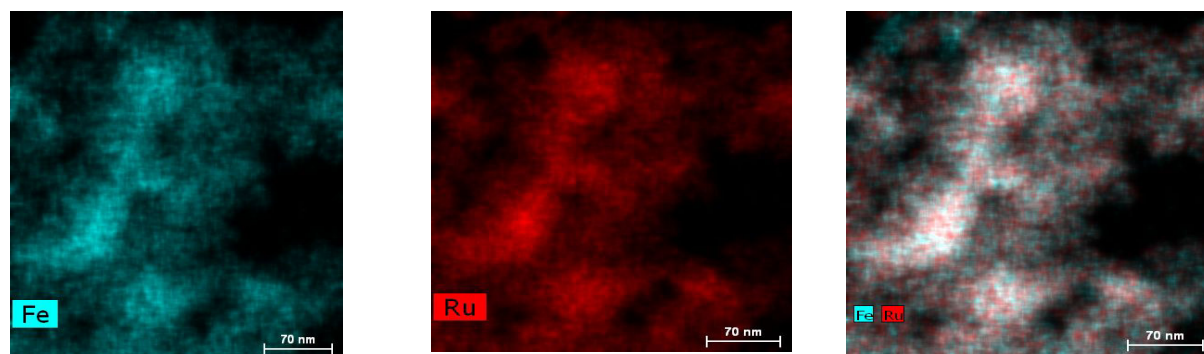


Рисунок 3.37 - Элементное картирование образца 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ

3.5.3 Исследование катализаторов методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей

Дисперсность частиц, полученных осаждением в условиях субкритической воды на сверхсшитый полистирол марки MN-270 была исследована методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Кривые распределения частиц по размерам для катализаторов 1%Ru-СПС-СВ, 2%Fe-СПС-СВ и 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ представлены на рисунках 3.38-3.40.

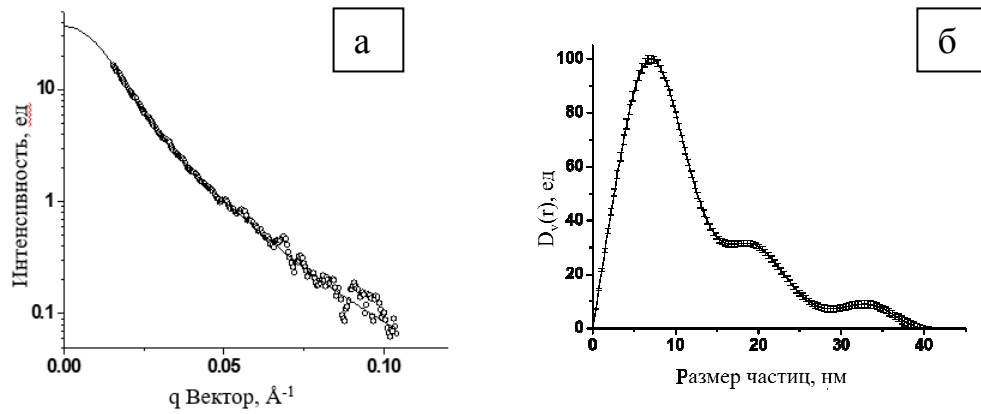


Рисунок 3.38 - Кривая МУРР от 1%Ru-СПС-СВ после контрастирования (а);
Объемные распределения частиц RuO₂ по размерам (б).

Для частиц рутениевой фазы нанесенных на полистирольную матрицу характерно формирование широкого распределения по размерам, предположительно бимодальное. Можно отметить формирование частиц со средним диаметром 8 нм, 20 нм и небольшого количества крупных частиц с диаметром 34 нм. Формирование бимодального распределения частиц может быть связано со слабым сродством гидроксидов рутения и поверхности полимера, а также с различной природой формируемых частиц (металлические, гидроксидные и оксидные).

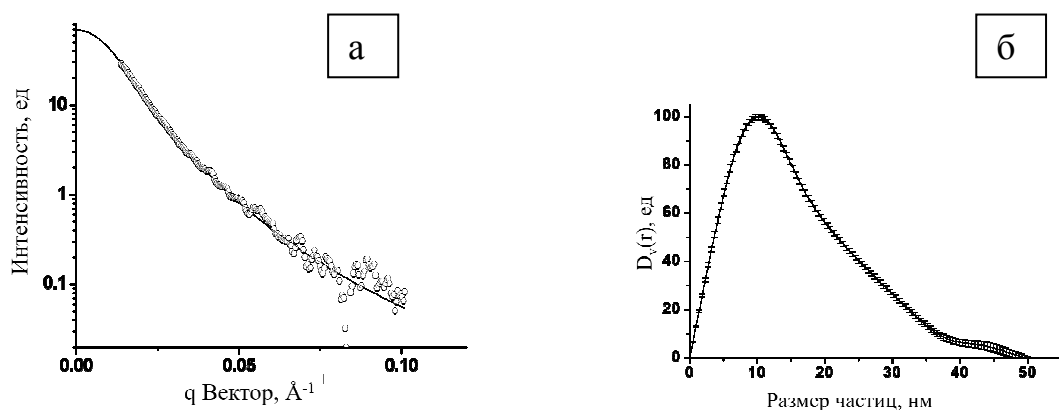


Рисунок 3.39 - Кривая МУРР от 2%Fe-СПС-СВ после контрастирования (а);
Объемные распределения частиц Fe₃O₄ по размерам (б).

В случае системы 2%Fe-СПС-СВ наблюдается широкое распределение частиц Fe_3O_4 по размерам, что согласуется с данными ПЭМ анализа. Происходит формирование агломератов металлосодержащей фазы, приводящее к увеличению размера частиц до 20-40 нм.

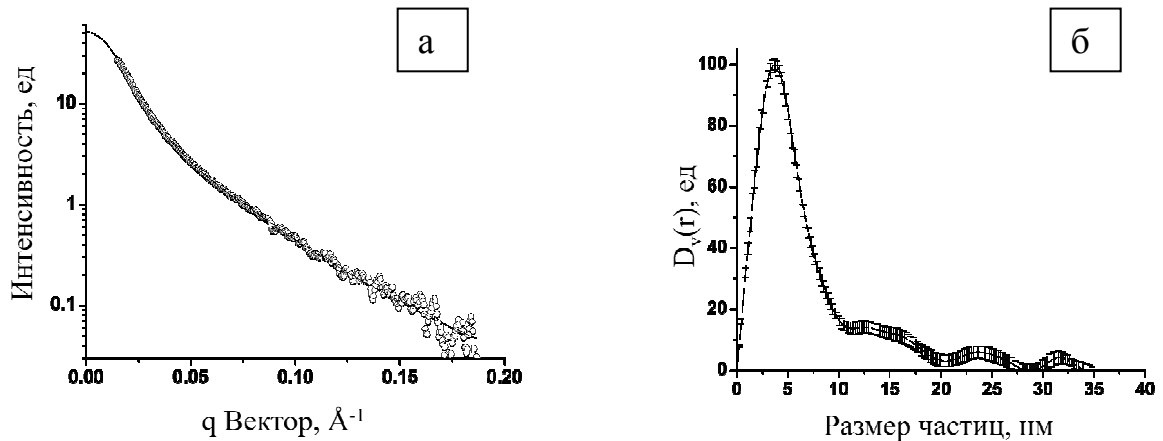


Рисунок 3.40 - Кривая МУРР от 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ после контрастирования (а);
Объемные распределения частиц Fe_3O_4 - RuO_2 по размерам (б).

Добавление в эту систему 1% Ru по массе приводит к резкому уменьшению размеров частиц до 4,7 нм (см. п. 3.5.2). Вероятно, в данном случае также происходит взаимодействие оксидов рутения и железа, приводящее к формированию и стабилизации более мелких частиц.

3.5.4 Исследование катализаторов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии

На рисунке 3.41 представлены обзорные рентгенофотоэлектронные спектры для образцов исходного полимера (а) и железосодержащих каталитических систем 2%Fe-СПС-СВ (б) и 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ (в), а также отработанного образца 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ-отр (г).

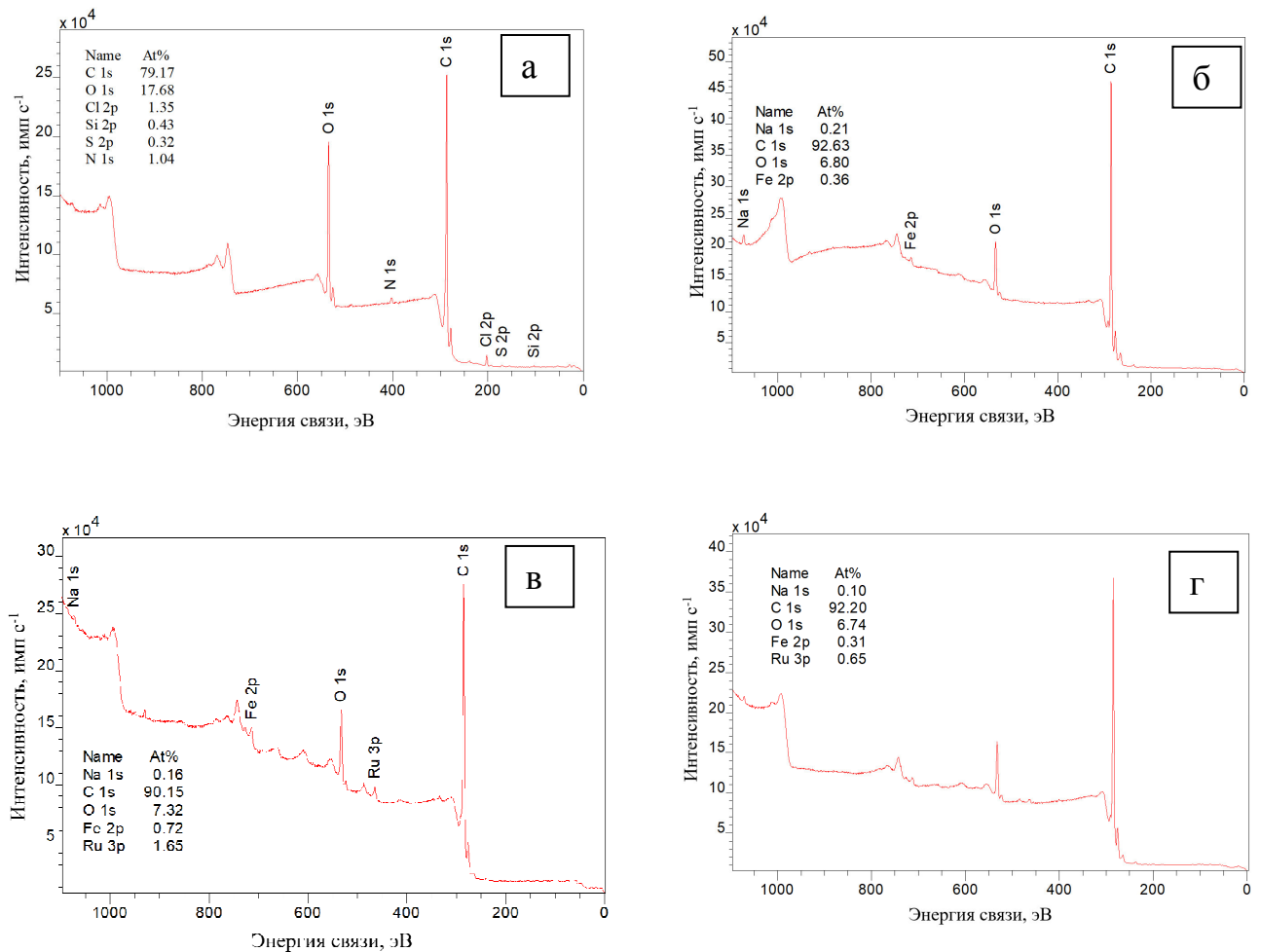


Рисунок 3.41 – Обзорные рентгенофотоэлектронные спектры для образцов исходного полимера (а), 2%Fe-СПС-СВ(б), 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ (в) и 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ-отр (г)

На поверхности исходного полимера присутствуют элементы Cl, S, Si (Таблица 3.19). На спектрах образцов катализаторов, синтезированных методом осаждения в условиях перегретой воды эти элементы отсутствуют. Можно

отметить появление натрия на спектрах синтезированных образцов катализаторов. Это связано с использованием NaHCO_3 в качестве минерализатора/осадителя в процессе синтеза каталитических систем.

Концентрация элемента железа на поверхности монометаллического катализатора не превышает 0,4 ат%, в то время как для биметаллического увеличивается почти в 2 раза. Это может быть объяснено увеличением дисперсности железосодержащей фазы при добавлении рутения. По данным ПЭМ и МУРР анализов в монометаллическом катализаторе образуются крупные агломераты железосодержащих частиц, которые могут формироваться в устьях пор носителя, препятствуя обнаружению их на поверхности. На поверхности биметаллического катализатора после синтеза Фишера-Тропша концентрация рутения и железа уменьшилась практически в 2 раза по сравнению с исходным катализатором. Это вероятно вызвано присутствием адсорбированных углеводородных продуктов. Как показано в пункте 3.9, вымывания активной фазы по данным РФА не наблюдается.

Таблица 3.19 - Состав поверхности исследуемых образцов

Элемент, полоса	Содержание на поверхности, % ат.			
	СПС	2%-Fe-СПС- СВ	2%Fe-1%Ru- СПС-СВ	2%Fe-1%Ru- СПС-СВ-отр
C 1s	79,17	92,63	90,15	92,20
O 1s	17,68	6,80	7,32	6,74
Cl 2p	1,35	-	-	-
Si 2p	0,43	-	-	-
S 2p	0,32	-	-	-
N 1s	1,04	-	-	-
Na 1s	-	0,21	0,16	0,1
Fe 2p	-	0,36	0,72	0,31
Ru 3p	-	-	1,65	0,65

На рисунке 3.42 представлены спектры высокого разрешения для железосодержащих образцов.

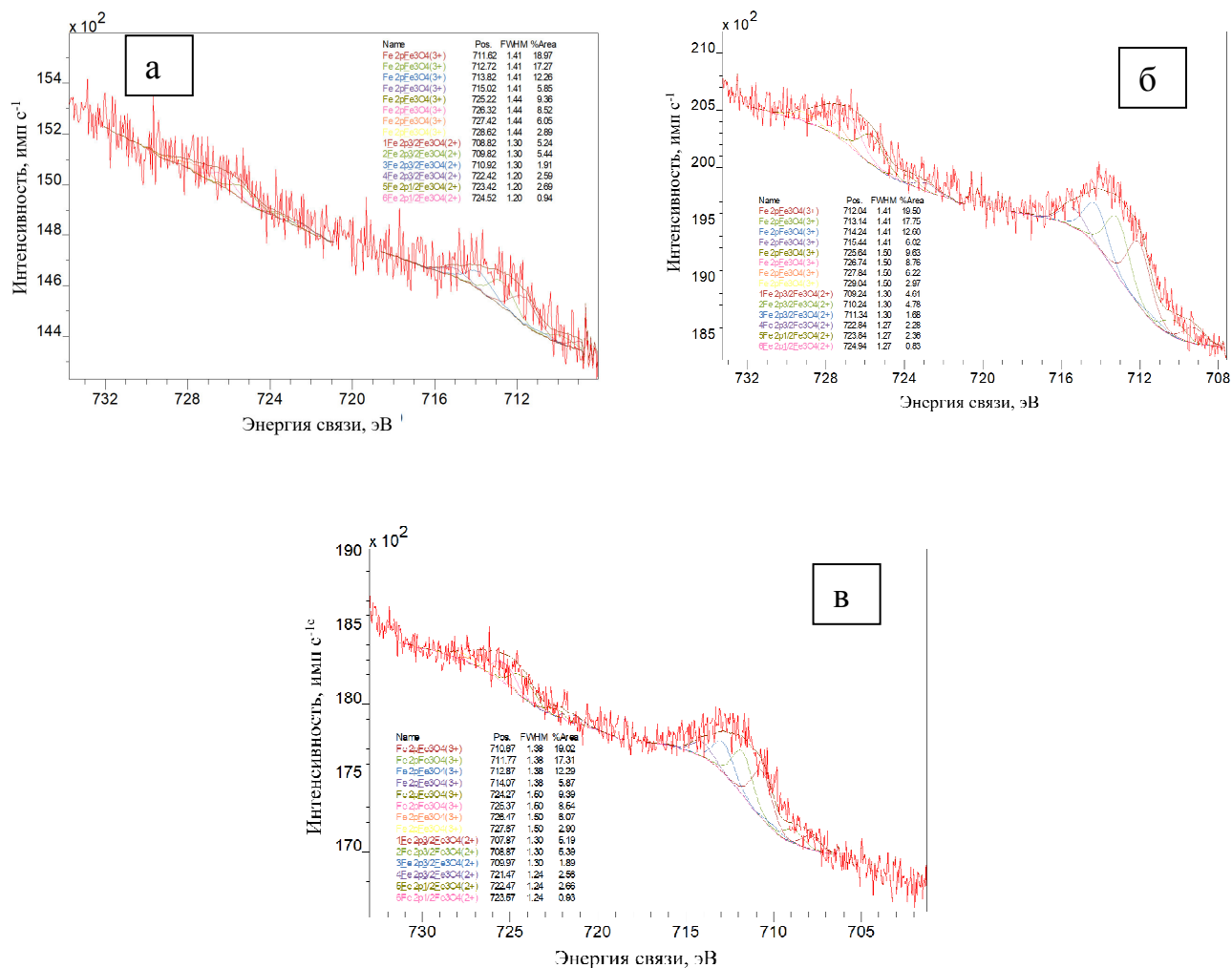


Рисунок 3.42 - Спектры высокого разрешения подуровня Железо 2p для образцов 2%Fe-СПС-СВ (а), 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ (б) и 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ-отр (в)

Данные математического моделирования подуровня 2p железа показывают, что во всех образцах катализаторов железосодержащая фаза представлена в виде Fe_3O_4 [201, 202], что хорошо согласуется с данными, приведенными в пункте 3.5.2. Необходимо отметить наличие сдвига энергий связи, который составляет 1,1 эВ для образца 2%Fe-СПС-СВ и 1,84 эВ для образцов %Fe-1%Ru-СПС-СВ и 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ-отр. Это может быть вызвано дифференциальной зарядкой между поверхностью железосодержащей фазы и поверхностью носителя. Большое значение сдвига энергии связи для биметаллического катализатора может быть связано с уменьшением размера частиц металлсодержащей фазы.

На рисунке 3.43 представлены спектры высокого разрешения подуровней углерода 1s и рутения 3d для образцов 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ (а) и 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ-отр (б).

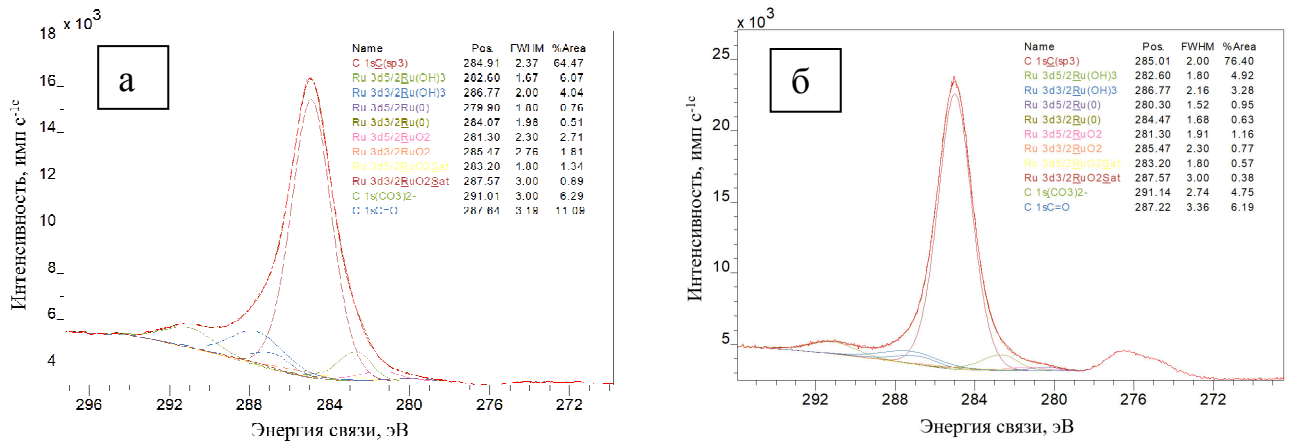


Рисунок 3.43 - Спектры высокого разрешения подуровней Углерода 1s и Рутения 3d для образцов 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ (а) и 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ-отр

По данным математического моделирования в обоих образцах рутенийсодержащая фаза представлена RuO_2 , Ru(OH)_3 , а также металлическим Ru. Следует отметить, что на поверхности отработанного образца содержание металлического рутения увеличивается в 2 раза по сравнению исходным, что связано с восстановлением оксида рутения в ходе синтеза Фишера-Тропша либо водородом, либо CO. Исходный и отработанный катализаторы содержат компоненты с энергиями связи 286,6 ($\pm 0,5$) эВ и 291,1 ($\pm 0,5$) эВ соответствующие группам $>(\text{C}=\text{O})$ и $(\text{CO})_3^{2-}$, что свидетельствует о стабильности полимерного носителя в условиях синтеза Фишера-Тропша.

На рисунке 3.44 представлены спектры высокого разрешения и математическое моделирование подуровня кислорода 1s для исследуемых образцов. Данные моделирования показывают достоверность выбранных моделей для металлов, а также подтверждают наличие сдвига вызванного дифференциальной зарядкой носителя.

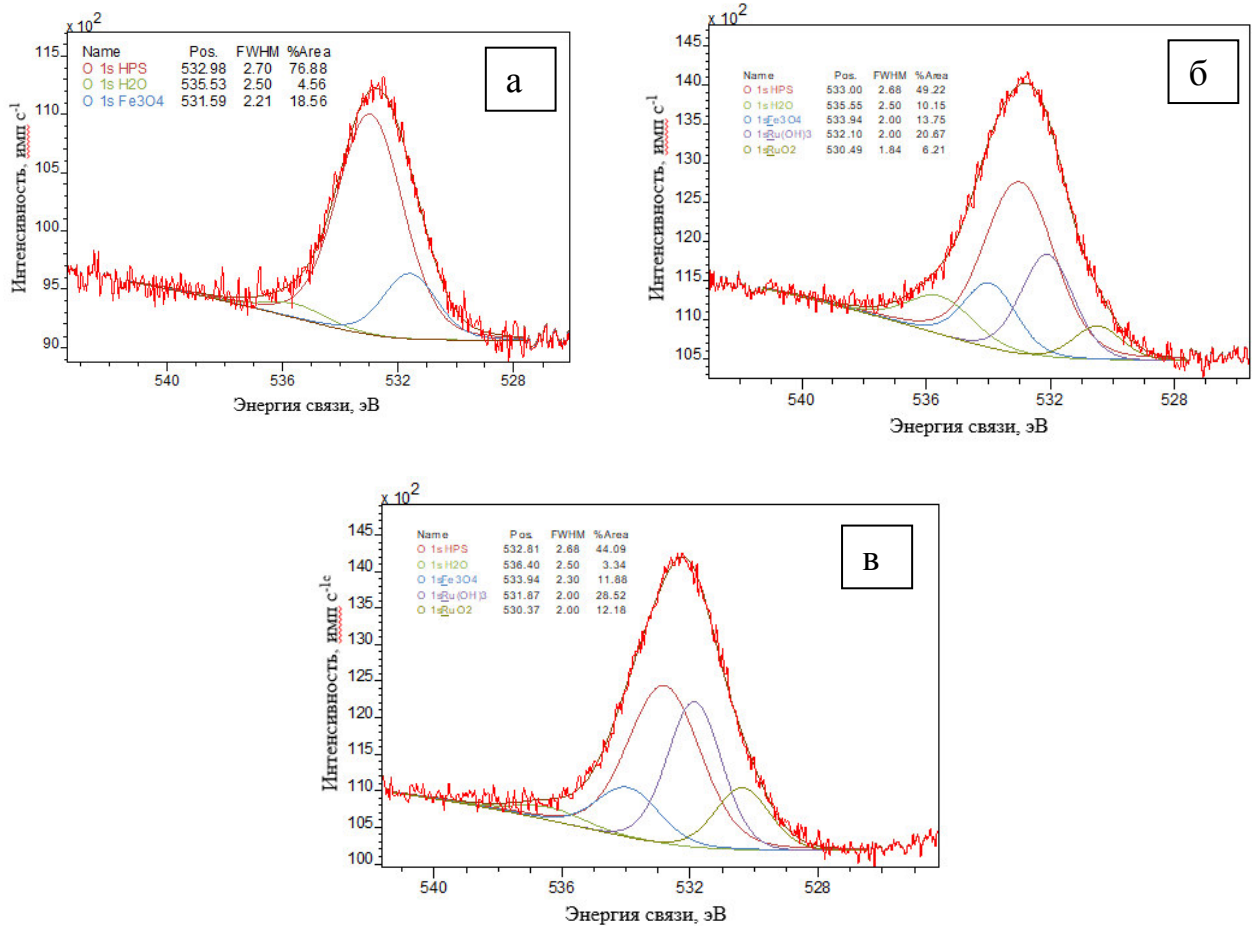


Рисунок 3.44 - Спектры высокого разрешения подуровня Кислорода 1s для образцов 2%Fe-СПС-СВ (а), 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ (б) и 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ-отр (в)

3.5.5 Исследование катализаторов методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбции СО

На рисунке 3.45 представлены спектры, зарегистрированные в процессе адсорбции СО при комнатной температуре на монокомпонентном образце, содержащем 1% рутения по массе.

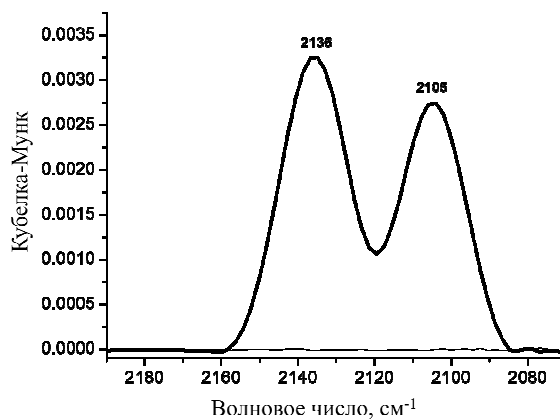


Рисунок 3.45 - DRIFT-CO спектры образца 1%Ru-СПС-СВ

В спектре образца 1%Ru-СПС-СВ наблюдаются две широкие малоинтенсивные полосы при 2136 и 2105 см^{-1} . Эти полосы поглощения принадлежат валентным колебаниям молекул CO, адсорбированным на окисленных формах рутения [203]. Полосы поглощения 2136 и 2105 см^{-1} характеризует адсорбцию CO в виде комплексов $\text{Ru}^{\text{n}+}(\text{CO})_3$ [203- 205].

На рисунке 3.46 представлены спектры, зарегистрированные в процессе адсорбции CO при комнатной температуре на монокомпонентном образце, содержащем 2%Fe.

В спектре образца 2%Fe-СПС-СВ наблюдается одна широкая малоинтенсивная полоса при 2149 см^{-1} . Наблюдаемая полоса поглощения принадлежит валентным колебаниям молекул CO, адсорбированным в виде трикарбонила $\text{Fe}^{2+}(\text{CO})_3$ на катионах Fe^{2+} [206].

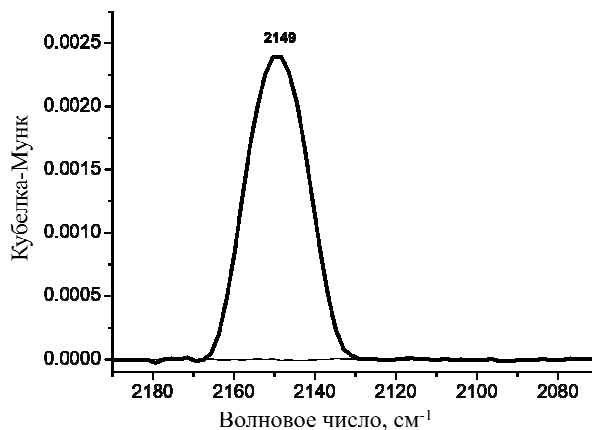


Рисунок 3.46 - DRIFT-СО спектры образца 2%Fe-СПС-СВ

На рисунке 3.47 представлены спектры, зарегистрированные в процессе адсорбции-десорбции СО при комнатной температуре на бикомпонентном образце, содержащем 2%Fe и 1%Ru.

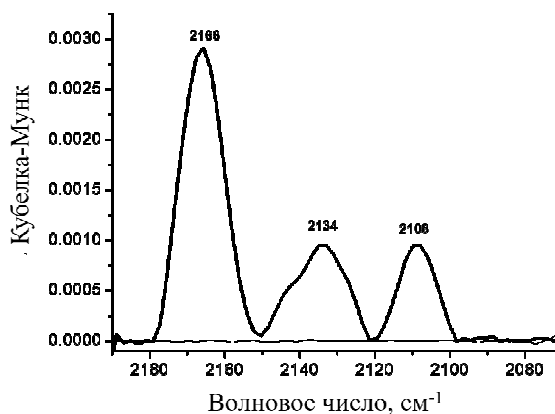


Рисунок 3.47 - DRIFT-СО спектры образца 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ

В спектре образца 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ наблюдаются три широкие малоинтенсивные полосы при 2166, 2134 и 2108 см⁻¹. Также можно отметить наличие плеча при 2145 см⁻¹. Полосы поглощения 2134 и 2108 см⁻¹ принадлежат валентным колебаниям молекул СО, адсорбированным на катионах Ru⁴⁺, в виде трикарбонила Ruⁿ⁺(СО)₃ [203-205]. Полоса поглощения 2145 см⁻¹ соответствует

адсорбции CO на катионах Fe^{2+} в виде комплексов $Fe^{2+}(CO)_3$ [206]. В отличие от монокомпонентных образцов в спектре совместноосажденной системы появляется полоса поглощения при 2166 см^{-1} , принадлежащая валентным колебаниям молекул CO, адсорбированным на катионах Fe^{2+} в недиссоциированной форме [207].

3.5.6 Исследование катализаторов методом хемосорбции CO и H_2

Способность синтезированных катализаторов сорбировать компоненты синтез-газа оценивалось методом хемосорбции CO и H_2 . Кривые десорбции монооксида углерода (Рисунок 3.48) с поверхности синтезированных катализаторов имеют максимум в диапазоне $100-110^\circ\text{C}$ с растянутым правым плечом до температуры $200-250^\circ\text{C}$. Представленные десорбционные кривые могут быть отнесены к слабым поверхностно связанным формам монооксида углерода.

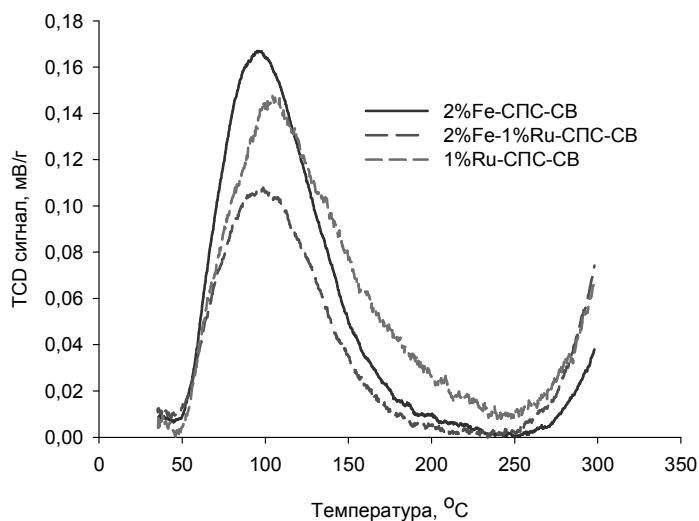


Рисунок 3.48 - Кривые десорбции монооксида углерода с поверхности образцов 2%Fe-СПС-СВ, 1%Ru-СПС-СВ и 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ при давлении 1.09 атм

Кривые десорбции водорода (Рисунок 3.49) с поверхности синтезированных катализаторов имеют максимум в диапазоне 90-100°C с растянутым правым плечом до температуры 150-200 °С. Представленные десорбционные кривые могут быть отнесены к слабым поверхностно связанным формам водорода.

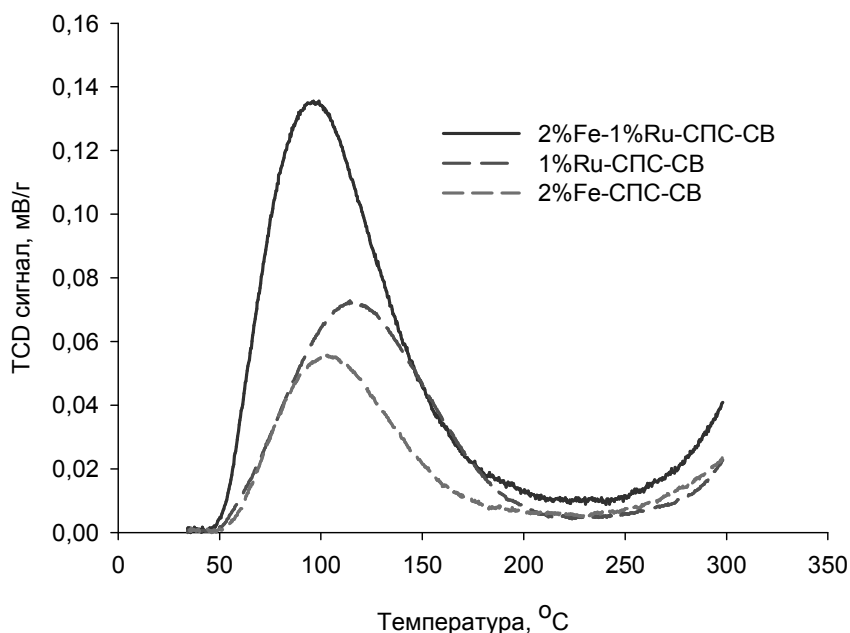


Рисунок 3.49 - Кривые десорбции водорода с поверхности образцов 2%Fe-СПС-СВ, 1%Ru-СПС-СВ и 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ при давлении 1.09 атм

Пересчет полученных десорбционных кривых в количество адсорбированных газов был произведен при помощи калибровочных кривых, результаты пересчета представлены в таблице 3.20. Максимальное количество адсорбированного водорода наблюдается для 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ, при этом количество адсорбированного монооксида углерода для биметаллического образца минимально по сравнению с монометаллическими образцами. Для монометаллических образцов наблюдается значительное увеличение количества сорбированного СО и снижение количества сорбированного H₂. Вышеуказанные изменения могут свидетельствовать о конкурентной сорбции монооксида углерода и водорода на поверхности приведенных катализаторов. Формирование активной

фазы, содержащей центры адсорбции разной природы и изменение соотношения сорбируемых газов приводит к увеличению активности биметаллического катализатора по сравнению с монометаллическим.

Таблица 3.20 - Количество десорбированных газов с поверхности катализаторов

Катализатор	СО, ммоль/г	Н ₂ , ммоль/г
2%Fe-1%Ru-СПС-СВ	39.64	0.09
1%Ru-СПС-СВ	60.30	0.04
2%Fe-СПС-СВ	85.21	0.03

По данным таблицы 3.20 наблюдается значительное преимущество концентрации монооксида углерода над водородом на поверхности, что может приводить к образованию длинноцепочечных углеводородов в синтезе Фишера-Тропша. В случае биметаллического катализатора снижение концентрации СО на поверхности позволяет изменить молекулярно-массовое распределение продуктов реакции в сторону более легких алканов. Также, полученные данные свидетельствуют о необходимости увеличить концентрацию водорода на поверхности, что должно привести к значительному увеличению скорости реакции. Данные по адсорбции хорошо согласуются с полученными кинетическими зависимостями, а также подтверждают выбор соотношения СО/Н₂ в используемой исходной смеси.

3.6 Математическое описание кинетики жидкофазного синтеза

Фишера-Тропша

Анализ данных, полученных при тестировании моно- и биметаллических катализаторов, синтезированных в среде субкритической воды с использованием сверхсшитого полистирола в качестве носителя, при исследовании влияния условий проведения процесса на скорость расходования реагентов в жидкофазном синтезе Фишера-Тропша, а также при исследовании структуры и состава катализаторов позволил заключить следующее.

1. **Наличие индукционного периода** при протекании процесса связано с частичным восстановлением поверхности активной фазы катализатора под воздействием реагентов (в частности, водорода) (Рисунок 3.12, Таблица 3.9).

2. Катализаторы подвергаются **обратимому ингибированию** под действием воды (Рисунок 3.11).

3. При отсутствии влияния диффузионных процессов **порядок основной реакции по катализатору равен 1. Частные порядки** по реагентам равны **1 и 0,5** для **CO и H₂** соответственно.

4. Рост температуры и общего давления синтез-газа приводит к **снижению ингибирования** катализаторов.

5. **Селективность процесса** зависит от природы катализатора. Например, наличие рутенийсодержащей фазы приводит к росту селективности по продуктам с более длинной углеродной цепью, а также снижению количества образовавшихся олефинов и оксигенатов.

6. Процессы диффузии **не оказывают** влияние на селективность.

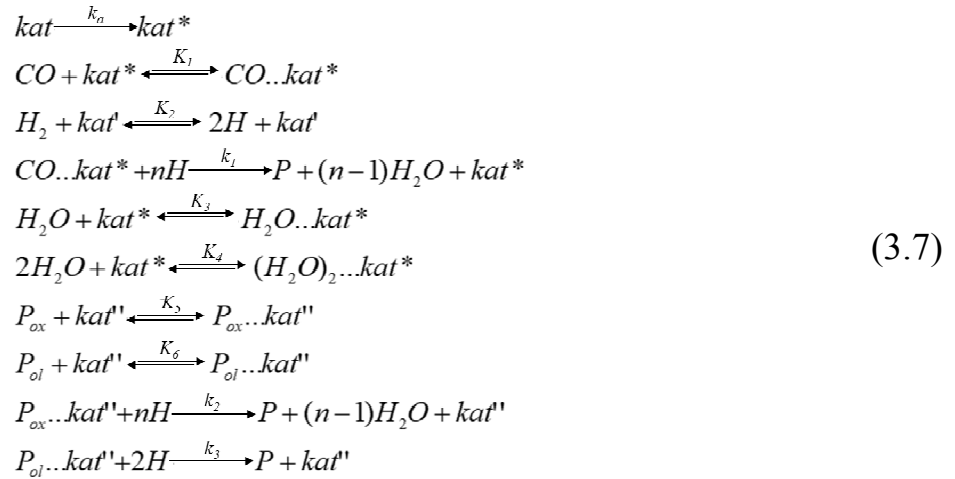
7. Температура оказывает значительное **влияние на образование** углеводородов C₁-C₄. Рост температуры приводит к росту селективности по газообразным алканам, то есть **ускоряются стадии обрыва цепи и гидрирования олефинов и оксигенатов**.

8. Изменяя общее давление синтез газа, **можно изменять селективность** процесса. Увеличение давления синтез-газа (в частности, парциального давления CO) ведет к **увеличению длины цепи образуемых продуктов**.

10. Увеличение содержания водорода в синтез-газе **увеличивает скорость терминации**, приводя к росту селективности к алканам C₁-C₄.

11. Адсорбированные продукты (главным образом, олефины и оксигенаты) **вступают в дальнейшие превращения**, включающие процессы гидрирования, конденсации, роста цепи, гидрогенолиза.

На основании сделанных выводов была предпринята попытка математического описания полученных экспериментальных данных. Для этого были приняты во внимание следующие элементарные стадии процесса (3.7).



где kat – катализатор; kat^* – активированный катализатор; kat' – центры диссоциативной адсорбции H_2 ; kat'' – центры адсорбции продуктов реакции; P – продукты реакции - алканы; P_{ox} – кислородсодержащие продукты; P_{ol} – продукты реакции - олефины; где k_a – константа активации катализатора [$ч^{-1}$]; k_1 – кажущаяся константа скорости расходования реагентов, включающая начальную концентрацию каталитически активных центров [$кПа \cdot ч^{-1}$]; K_1 – константа комплексообразования CO с активным центром катализатора [$кПа^{-1}$]; K_2 – константа диссоциативной адсорбции водорода на активном центре катализатора, отличном от основного [$кПа^{-1}$]; K_3 и K_4 - константы ингибирования основного активного центра водой [$кПа^{-1}$, $кПа^{-2}$ соответственно]; K_5 – константа комплексообразования оксигенатов с активным центром катализатора, отличным от основного [$кПа^{-1}$]; K_6 – константа комплексообразования олефинов с активным центром катализатора, отличным от основного [$кПа^{-1}$]; k_2 , k_3 – кажущиеся константы скорости гидрирования оксигенатов и олефинов соответственно [$кПа \cdot ч^{-1}$].

Первая стадия активации катализатора наиболее выражена для систем 10%Co-СПС-СВ и 10%Ni-СПС-СВ, как это было показано в п. 3.2. Эта стадия заключается в восстановлении поверхности активной фазы и формировании каталитически активных частиц. Для остальных исследуемых катализаторов

индукционный период фактически не наблюдается, поэтому константа активации для них $k_a \rightarrow \infty$ и не учитывается в модели.

Предположение о том, что водород диссоциативно сорбируется на активных центрах катализатора, отличных от основных, было сделано на основании литературных данных [208-212]. Представленные в работах расчеты и результаты экспериментов показывают, что адсорбированные СО и Н₂ не образуют смеси, а сорбируются «островками», при этом СО адсорбируется преимущественно в молекулярной форме, а водород – в диссоциативной. Реадсорбция кислородсодержащих и ненасыщенных продуктов СФТ на других активных центрах, отличных от центров вовлеченных в основную реакцию, также была показана в работах [213-216].

Тогда с учетом квазиравновесности концентрации промежуточных частиц будут выражаться уравнениями (3.8):

$$\begin{aligned}
 \frac{d[kat^*]_0}{dt} &= k_a ([kat]_0 - [kat^*]) \\
 [kat^*]_0 &= [kat]_0 \cdot (1 - \exp(-k_a \cdot t)) \\
 [CO \dots kat] &= K_1 \cdot [CO] \cdot [kat^*] \\
 [H] &= \sqrt{K_2 \cdot [H_2]} \\
 [H_2O \dots kat^*] &= K_3 \cdot [H_2O] \cdot [kat^*] \\
 [(H_2O)_2 \dots kat^*] &= K_4 \cdot [H_2O]^2 \cdot [kat^*] \\
 [kat]_0 &= [kat^*] + [CO \dots kat^*] + [H_2O \dots kat^*] + [(H_2O)_2 \dots kat^*] \\
 [kat]_0 &= [kat^*] \cdot (1 + K_1 \cdot [CO] + K_3 \cdot [H_2O] + K_4 \cdot [H_2O]^2) \\
 [kat^*] &= \frac{[kat]_0}{1 + K_1 \cdot [CO] + K_3 \cdot [H_2O] + K_4 \cdot [H_2O]^2} \\
 [P_{ox} \dots kat''] &= K_5 \cdot [P_{ox}] \cdot [kat''] \\
 [P_{ol} \dots kat''] &= K_6 \cdot [P_{ol}] \cdot [kat''] \\
 [kat'']_0 &= [kat''] + [P_{ox} \dots kat''] + [P_{ol} \dots kat''] \\
 [kat''] &= \frac{[kat'']_0}{1 + K_5 \cdot [P_{ox}] + K_6 \cdot [P_{ol}]}
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

Скорость процесса СФТ в присутствии синтезированных катализаторов при переходе от концентраций к парциальным давлениям будет равна (3.9):

$$\begin{aligned}
\frac{dP_{CO}}{dt} &= \frac{k_1 \cdot (1 - \exp(k_a \cdot t)) \cdot K_1 \cdot P_{CO} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_1 P_{CO} + K_3 P_{H_2O} + K_4 P_{H_2O}^2} \\
\frac{dP_{H_2}}{n \cdot dt} &= \frac{k_1 \cdot (1 - \exp(k_a \cdot t)) \cdot K_1 \cdot P_{CO} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_1 P_{CO} + K_3 P_{H_2O} + K_4 P_{H_2O}^2} + \frac{k_2 \cdot K_5 \cdot P_{P_{ox}} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_5 \cdot P_{P_{ox}} + K_6 P_{P_{ol}}} + \frac{k_3 \cdot K_6 \cdot P_{P_{ol}} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_5 \cdot P_{P_{ox}} + K_6 P_{P_{ol}}} \\
\frac{dP_P}{dt} &= \frac{k_1 \cdot (1 - \exp(k_a \cdot t)) \cdot K_1 \cdot P_{CO} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_1 P_{CO} + K_3 P_{H_2O} + K_4 P_{H_2O}^2} + \frac{k_2 \cdot K_5 \cdot P_{P_{ox}} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_5 \cdot P_{P_{ox}} + K_6 P_{P_{ol}}} + \frac{k_3 \cdot K_6 \cdot P_{P_{ol}} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_5 \cdot P_{P_{ox}} + K_6 P_{P_{ol}}} \\
\frac{dP_{H_2O}}{(n-1) \cdot dt} &= \frac{k_1 \cdot (1 - \exp(k_a \cdot t)) \cdot K_1 \cdot P_{CO} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_1 P_{CO} + K_3 P_{H_2O} + K_4 P_{H_2O}^2} + \frac{k_2 \cdot K_5 \cdot P_{P_{ox}} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_5 \cdot P_{P_{ox}} + K_6 P_{P_{ol}}} \\
\frac{dP_{P_{ox}}}{dt} &= \frac{k_1 \cdot (1 - \exp(k_a \cdot t)) \cdot K_1 \cdot P_{CO} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_1 P_{CO} + K_3 P_{H_2O} + K_4 P_{H_2O}^2} - \frac{k_2 \cdot K_5 \cdot P_{P_{ox}} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_5 \cdot P_{P_{ox}} + K_6 P_{P_{ol}}} \\
\frac{dP_{P_{ol}}}{dt} &= \frac{k_1 \cdot (1 - \exp(k_a \cdot t)) \cdot K_1 \cdot P_{CO} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_1 P_{CO} + K_3 P_{H_2O} + K_4 P_{H_2O}^2} - \frac{k_3 \cdot K_6 \cdot P_{P_{ol}} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}}}{1 + K_5 \cdot P_{P_{ox}} + K_6 P_{P_{ol}}}
\end{aligned} \tag{3.9}$$

где P_{CO} – парциальное давление CO [кПа]; P_{H_2} – парциальное давление водорода [кПа]; P_P – парциальное давление алканов [кПа]; P_{H_2O} – парциальное давление воды [кПа]; $P_{P_{ox}}$ – парциальное давление кислородсодержащих продуктов [кПа]; $P_{P_{ol}}$ – парциальное давление олефинов [кПа]; n – соотношение количеств превращенных моль H_2 и CO , определенные экспериментально (Рисунок 3.2); k_{1ox} – кажущаяся константа скорости образования оксигенатов [кПа·ч⁻¹]; k_{1ol} – кажущаяся константа скорости образования олефинов [кПа·ч⁻¹].

С использованием полученного математического выражения были построены расчетные кривые расходования реагентов СФТ от времени для исследуемых катализаторов и проведено сравнение экспериментальных и расчетных данных (Рисунок 3.50). Найденные значения констант уравнения 3.9, а также коэффициенты детерминации при корреляции экспериментальных и расчетных данных представлены в таблице 3.21.

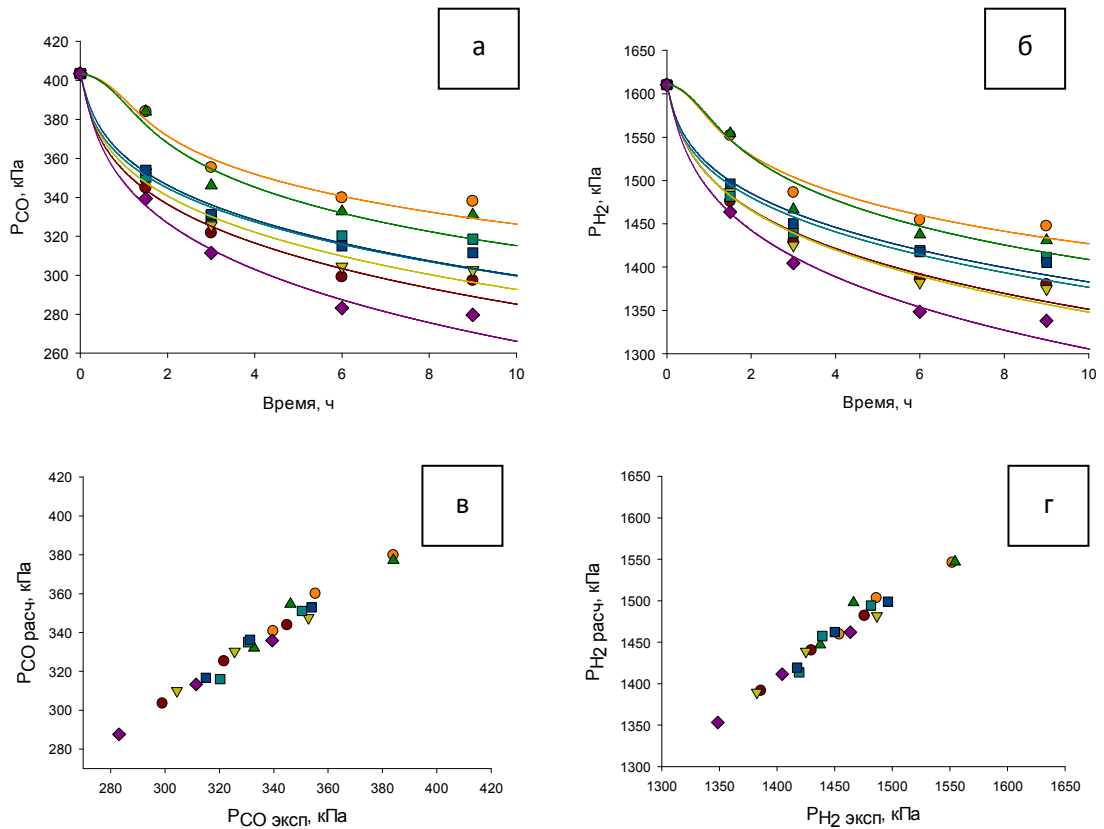


Рисунок 3.50 - Экспериментальные точки и расчетные кривые расходования СО (а) и водорода (б), корреляция расчетных и экспериментальных данных для СО (в) и водорода (г) в присутствии катализаторов: ● - 10%Ni -СПС-СВ; ▲ - 10%Co - СПС-СВ; ■ - 2%Ni-1%Ru-СПС-СВ; ■ - 2%Co-1%Ru-СПС-СВ; ▼ - 10%Fe-СПС-СВ; ● - 1%Ru-СПС-СВ; ◆ - 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ

Полученное математическое выражение (3.9) достаточно хорошо описывает кинетические кривые расходования реагентов (от 0 до 6 часов) в СФТ (Рисунок 3.50). Коэффициент детерминации R^2 для всех каталитических систем при использовании уравнения 3.9 близок к 1 (Таблица 3.21).

Таблица 3.21 – Коэффициенты уравнений 3.9 и коэффициенты детерминации экспериментальных и расчетных данных для расходования реагентов

Катализатор	1%Ru- СПС-СВ	10%Ni- СПС-СВ	10%Fe- СПС-СВ	10%Co- СПС-СВ	2%Fe-1%Ru- СПС-СВ	2%Ni-1%Ru- СПС-СВ	2%Co-1%Ru- СПС-СВ	
$k_1 \cdot 10^5$, кПа· (г-атом _{Me} ⁻¹ ·ч ⁻¹)	6,32	3,49	6,22	3,86	7,28	4,78	4,36	
$k_{1ox} \cdot 10^4$, кПа· (г-атом _{Me} ⁻¹ ·ч ⁻¹)	1,91	1,50	15,30	5,01	4,32	0,80	5,21	
$k_{1ol} \cdot 10^4$, кПа· (г-атом _{Me} ⁻¹ ·ч ⁻¹)	4,40	1,21	1,26	11,50	4,20	2,59	8,89	
$k_{1(C5-C11)} \cdot 10^4$, кПа· (г-атом _{Me} ⁻¹ ·ч ⁻¹)	7,43	4,42	3,21	6,39	6,62	5,68	5,69	
$k_2 \cdot 10^4$, кПа· (г-атом _{Me} ⁻¹ ·ч ⁻¹)	1,79	0,71	0,60	4,68	1,78	0,51	1,40	
$k_3 \cdot 10^4$, кПа· (г-атом _{Me} ⁻¹ ·ч ⁻¹)	4,30	0,80	0,70	6,19	1,71	0,53	0,38	
k_a , ч ⁻¹	-	0,37	-	0,41	-	-	-	
K_1 , кПа ⁻¹	1,25	1,37	1,28	1,23	1,23	1,15	1,15	
K_2 , кПа ⁻¹	0,77	0,72	0,66	0,54	0,61	0,52	0,47	
K_3 , кПа ⁻¹	1,15	1,75	0,93	0,82	0,60	0,81	0,70	
K_4 , кПа ⁻²	7,52	12,21	1,62	13,50	8,35	10,32	8,32	
K_5 , кПа ⁻¹	0,17	0,50	0,15	0,02	0,28	0,35	0,30	
K_6 , кПа ⁻¹	0,06	0,45	0,18	0,02	0,30	0,39	0,50	
R ²	СО	0,9983	0,9915	0,9929	0,9876	0,9978	0,9939	0,9983
	H ₂	0,9992	0,9897	0,9950	0,9793	0,9993	0,9919	0,9975
	C ₅ -C ₁₁	0,9916	0,9785	0,9823	0,9646	0,9846	0,9791	0,9882
	оксиг енаты	0,9830	0,9750	0,9970	0,9940	0,9990	0,9990	0,9980
	олефи ны	0,9900	0,9770	0,9970	0,9990	0,9980	0,9920	0,9940

где $k_{1(C5-C11)}$ – константа скорости образования C₅-C₁₁ алканов

Применимость полученных математических выражений подтверждается хорошей сходимостью экспериментальных и расчетных данных для углеродсодержащих продуктов и воды (Рисунок 3.51). С учетом уравнения 3.9 были также рассчитаны суммарные концентрации жидких алканов и проведена

корреляция полученных экспериментальных и расчетных данных (Рисунок 3.52, Таблица 3.21).

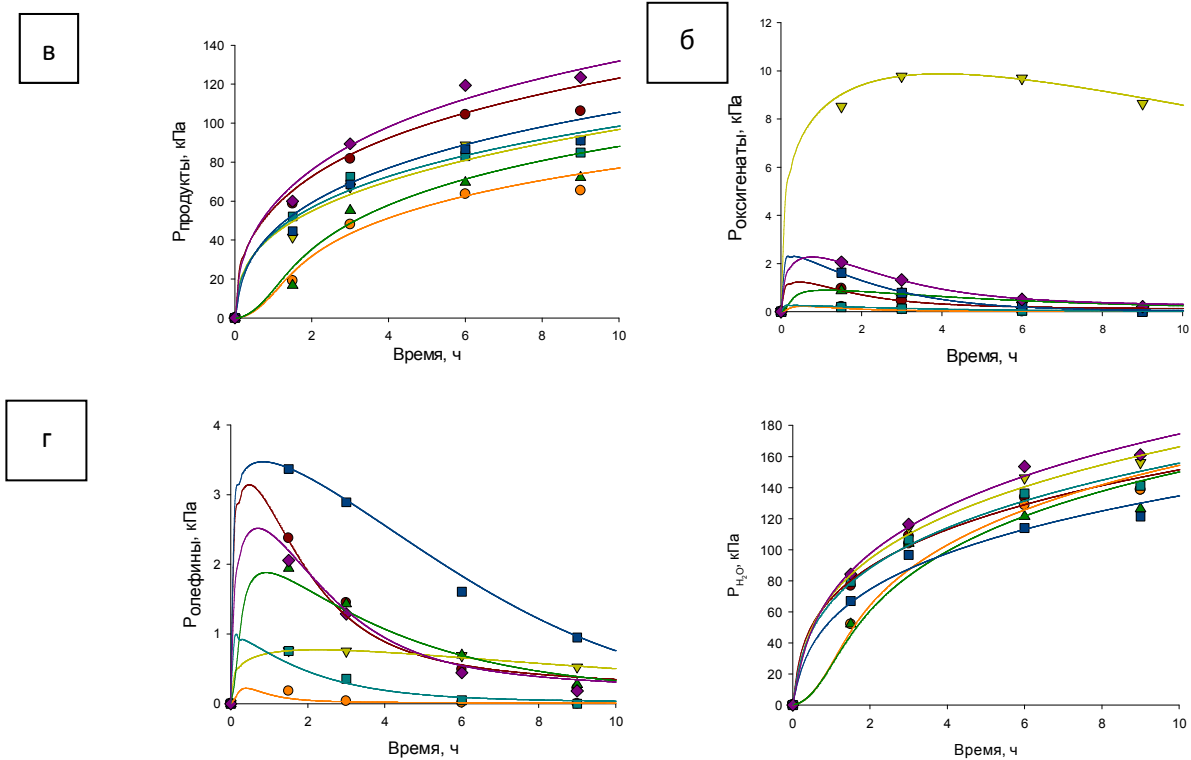


Рисунок 3.51 - Экспериментальные точки и расчетные кривые образования алканов (а), оксигенатов (б), олефинов (в) и воды (г): ● - 10%Ni -СПС-СВ; ▲ - 10%Co -СПС-СВ; ■ - 2%Ni-1%Ru-СПС-СВ; ■ - 2%Co-1%Ru-СПС-СВ; ▼ - 10%Fe-СПС-СВ; ● - 1%Ru-СПС-СВ; ◆ - 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ

Как видно из рисунков 3.51 и 3.52, уравнение 3.9 достаточно хорошо описывает скорости накопления продуктов в присутствии исследуемых катализаторов. Найденные кажущиеся константы скорости (Таблица 3.21) хорошо согласуются с данными по селективности по группам продуктов, рассчитанной по уравнению 2.1, при максимальной конверсии СО для всех исследуемых катализаторов (см. Таблицу 3.10).

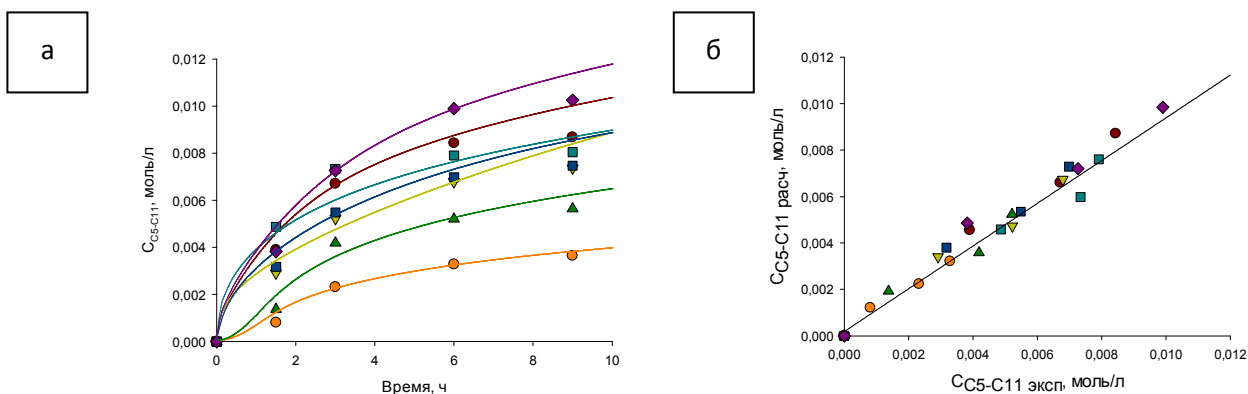


Рисунок 3.52 - Экспериментальные точки и расчетные кривые образования C₅-C₁₁ алканов (а) и корреляция расчетных и экспериментальных данных (б): ● - 10%Ni - СПС-СВ; ▲ - 10%Co -СПС-СВ; ■ - 2%Ni-1%Ru-СПС-СВ; ■ - 2%Co-1%Ru-СПС-СВ; ▼ - 10%Fe-СПС-СВ; ● - 1%Ru-СПС-СВ; ◆ - 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ

3.7 Влияние метода синтеза катализатора

Для оценки влияния метода синтеза катализаторов были проведены эксперименты по исследованию конверсии синтез-газа в процессе жидкофазного СФТ в присутствии железо-рутений-содержащих катализаторов 2%Fe-1%Ru-СПС, полученного методом пропитки по влагоемкости, и 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ, синтезированного в среде субкритической воды. Эксперименты проводились при следующих условиях: температура процесса – 200 °С, давление синтез-газа – 2,0 МПа, растворитель – н-додекан, скорость перемешивания (максимальная для используемого реактора) – 750 об/мин, состав синтез-газа – CO:H₂ = 1:4 (об.).

Катализатор 2%Fe-1%Ru-СПС был синтезирован следующим образом: 1,0000 г предварительно высушенного полимерного носителя (сверхсшитого полистирола) пропитывали раствором, содержащим 0,1443 г девятиводного нитрата железа (III) и 0,0276 г трехводного гидроксохлорида рутения (IV) в комплексном растворителе, состоящем из тетрагидрофурана, метанола и дистиллированной воды в соотношении 5:1:3. Суспензию непрерывно перемешивали в течение 10 минут при температуре 50 °С и рН 10. рН устанавливали добавлением по каплям 1М раствора NaOH. Полученную смесь

фильтровали, промывали водой до pH смывных вод 7, а затем этанолом. Катализатор сушили при 70 °С на воздухе.

Кинетические кривые расходования CO и H₂ в присутствии катализаторов 2%Fe-1%Ru-СПС и 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ представлены на рисунке 3.53. Для обработки полученных экспериментальных данных была использована математическая модель, представленная уравнением 3.5. Высокая сходимость экспериментальных и расчетных данных указывает на «универсальность» предложенной модели, в независимости от метода синтеза катализатора.

Найденные значения константы скорости процесса СФТ, а также констант комплексообразования и ингибирования, для катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС представлены в Таблице 3.22.

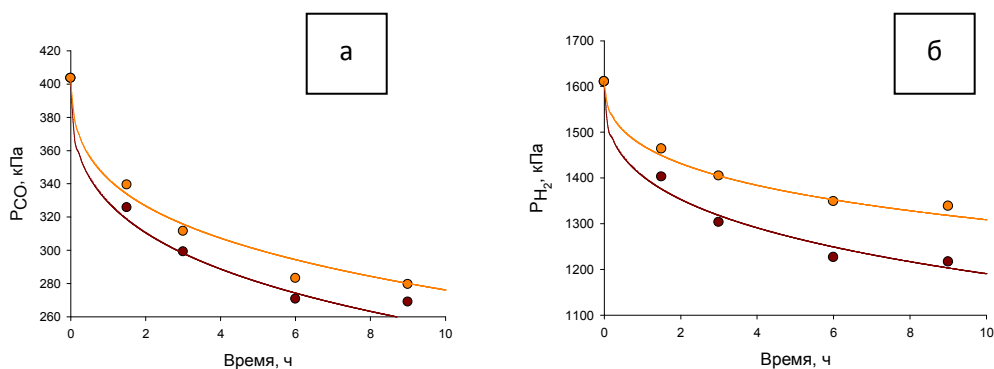


Рисунок 3.53 - Экспериментальные точки и расчетные кривые расходования CO (а) и водорода (б) в присутствии катализаторов 2%Fe-1%Ru-СПС (●) и 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ (●)

Таблица 3.22 – Коэффициенты уравнения 3.5 и коэффициенты детерминации экспериментальных и расчетных данных для расходования реагентов в присутствии катализаторов 2%Fe-1%Ru-СПС и 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ

Катализатор		2%Fe-1%Ru-СПС-СВ	2%Fe-1%Ru-СПС
$k_1 \cdot 10^5$, кПа·(г·атом _{Me} ⁻¹ ·ч ⁻¹)		7,28	7,64
$k_{1ox} \cdot 10^4$, кПа·(г·атом _{Me} ⁻¹ ·ч ⁻¹)		4,32	9,82
$k_{1ol} \cdot 10^4$, кПа·(г·атом _{Me} ⁻¹ ·ч ⁻¹)		4,20	0,89
$k_{1(C5-C11)} \cdot 10^4$, кПа·(г·атом _{Me} ⁻¹ ·ч ⁻¹)		6,62	7,17
$k_2 \cdot 10^4$, кПа·(г·атом _{Me} ⁻¹ ·ч ⁻¹)		1,78	0,51
$k_3 \cdot 10^4$, кПа·(г·атом _{Me} ⁻¹ ·ч ⁻¹)		1,71	0,57
K_1 , кПа ⁻¹		1,23	1,29
K_2 , кПа ⁻¹		0,61	0,81
K_3 , кПа ⁻¹		0,60	0,28
K_4 , кПа ⁻²		8,35	4,56
K_5 , кПа ⁻¹		0,28	0,23
K_6 , кПа ⁻¹		0,30	0,32
R^2	СО	0,9978	0,9940
	H ₂	0,9993	0,9876
	C ₅ -C ₁₁	0,9846	0,9939
	оксигенаты	0,9990	0,9971
	олефины	0,9980	0,9990

Можно отметить, что катализатор, синтезированный методом пропитки проявляет более высокую активность в процессе конверсии СО и H₂ по сравнению с катализатором аналогичного состава, полученного с использованием субкритической воды. При этом, скорость образования алканов C₅-C₁₁ для 2%Fe-1%Ru-СПС оказалась существенно ниже, чем для 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ (см. Рисунок 3.54, Таблица 3.22). В присутствии катализатора, полученного методом пропитки, наблюдается образование большего количества оксигенатов по сравнению с 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ. Селективность к алканам C₅-C₁₁ составила 92,8 мольн. %, к алканам C₁-C₄ – 5,7 мольн. %, к олефинам C₅-C₆ – 0,2 мольн. %, к кислородсодержащим соединениям – 1,3 мольн. %.

Более высокая активность катализатора, синтезированного методом пропитки, вероятно, связана с большей концентрацией металлов на внешней поверхности носителя, что подтверждается данными РФЭС. Предположительно

при пропитке образуется катализатор «корочкового» типа, при этом металлы практически не проникают внутрь пор, а активная фаза формируется на поверхности СПС и в устьях пор, что также подтверждается анализом пористости 2%Fe-1%Ru-СПС (Таблица 3.23).

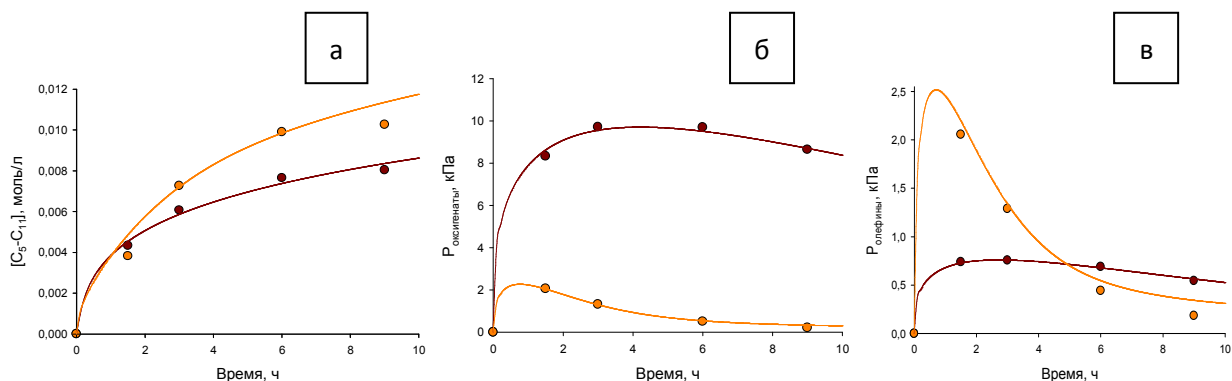


Рисунок 3.54 – Экспериментальные точки и расчетные кривые образования C_5 - C_{11} алканов (а), оксигенатов (б) и олефинов (в) в присутствии катализаторов 2%Fe-1%Ru-СПС (●) и 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ (●)

Кроме того, катализатор, синтезированный методом пропитки, в отличие от 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ, теряет свою активность при повторном использовании (Рисунок 3.55). Потеря активности во втором цикле для катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС составила почти 50 %.

Таблица 3.23 – Сравнение данных РФЭС и низкотемпературной адсорбции азота для катализаторов 2%Fe-1%Ru-СПС и 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ

Катализатор	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	Содержание металла по данным РФА, масс. %		Содержание металла по данным РФЭС, ат. %	
			Ru	Fe	Ru	Fe
2%Fe-1%Ru-СПС	843	0,71	0,87	1,92	1,21	1,44
2%Fe-1%Ru-СПС-СВ	1092	0,89	0,99	1,98	1,65	0,72

Потеря активности для катализатора, полученного методом пропитки, вероятно, обусловлена вымыванием частиц каталитически активной фазы с

поверхности носителя. По данным РФА содержание металлов в свежеприготовленном катализаторе составляло 1,92 и 0,87 масс. % для железа и рутения соответственно. После первого использования содержание металлов снижалось до $\omega(\text{Fe}) = 1,28$ масс. % и $\omega(\text{Ru}) = 0,74$ масс. %.

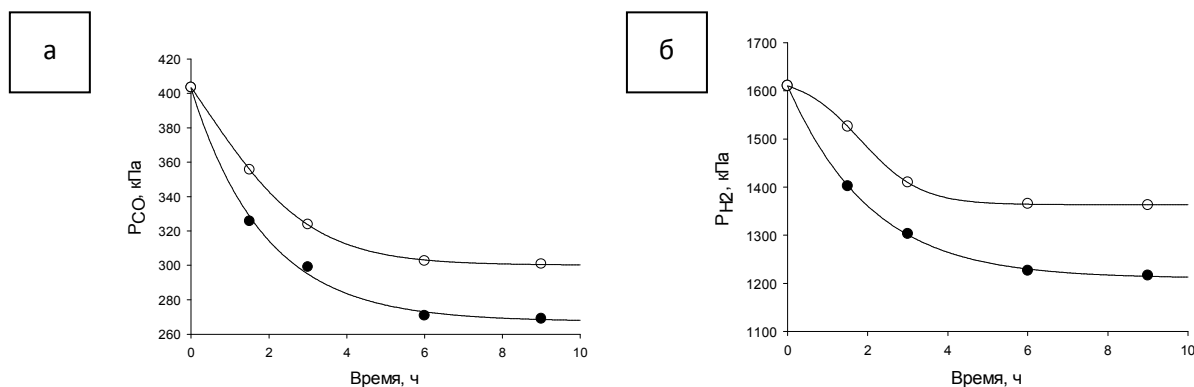


Рисунок 3.55 – Кинетические кривые расходования CO (а) и H₂ (б) в присутствии катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС при повторном использовании: ● – 1 цикл; ○ – 2 ЦИКЛ

3.8 Исследование влияния концентрации железа в катализаторе x%Fe-1%Ru-СПС-СВ на скорость и состав продуктов жидкофазного СФТ

Для оценки влияния концентрации железа в железо-рутений-содержащей каталитической системе, синтезированной с использованием субкритической воды, было проведено тестирование образцов 1%Fe-1%Ru-СПС-СВ, 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ, 3%Fe-1%Ru-СПС-СВ, 5%Fe-1%Ru-СПС-СВ и 10%Fe-1%Ru-СПС-СВ. Эксперименты были выполнены при одинаковом соотношении СО:металл. Изучение влияния концентрации железа в катализаторе проводилось при следующих условиях: температура процесса – 200 °С, давление синтез-газа – 2,0 МПа, растворитель – н-додекан, скорость перемешивания – 750 об/мин, размер гранул катализатора – менее 75 мкм, состав синтез-газа – CO:H₂ = 1:4 (об.). Полученные кинетические кривые расходования компонентов синтез-газа и образования алканов C₅-C₁₁ во времени представлены на рисунке 3.56.

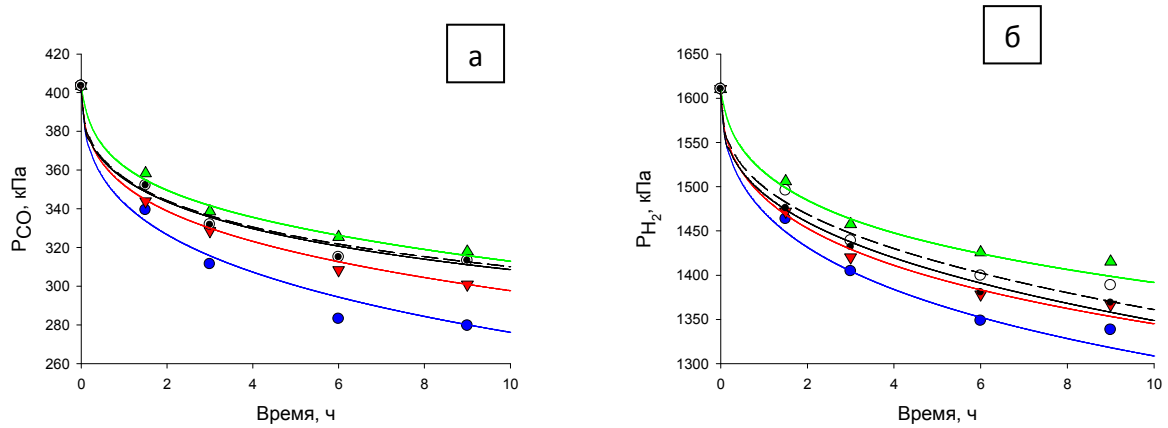


Рисунок 3.56 - Экспериментальные точки и расчетные кривые расходования CO (а) и водорода (б) в присутствии катализаторов с различным содержанием железа:

- ▲ – 1%Fe-1%Ru-СПС-СВ; ● – 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ;
 ▼ – 3%Fe-1%Ru-СПС-СВ; ○ – 5%Fe-1%Ru-СПС-СВ;
 ● – 10%Fe-1%Ru-СПС-СВ

Оценка активности используемых катализаторов проводилась по значению константы скорости процесса, найденной при использовании уравнения 3.5 (Таблица 3.24).

Таблица 3.24 – Коэффициенты уравнения 3.5 для расходования реагентов в присутствии катализаторов $x\%Fe-1\%Ru-СПС-СВ$

Катализатор	1%Fe-1%Ru-СПС-СВ	2%Fe-1%Ru-СПС-СВ	3%Fe-1%Ru-СПС-СВ	5%Fe-1%Ru-СПС-СВ	10%Fe-1%Ru-СПС-СВ
1	2	3	4	5	6
$k_1 \cdot 10^5, \text{кПа} \cdot (\Gamma\text{-атом}_{\text{Me}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1})$	3,11	7,28	6,37	5,77	4,98
$k_{10x} \cdot 10^4, \text{кПа} \cdot (\Gamma\text{-атом}_{\text{Me}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1})$	6,70	4,32	9,61	59,50	45,40
$k_{10l} \cdot 10^4, \text{кПа} \cdot (\Gamma\text{-атом}_{\text{Me}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1})$	1,28	4,20	1,41	0,77	0,56
$k_{1C5-C11} \cdot 10^4, \text{кПа} \cdot (\Gamma\text{-атом}_{\text{Me}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1})$	1,32	6,62	2,12	5,91	1,79
$k_2 \cdot 10^4, \text{кПа} \cdot (\Gamma\text{-атом}_{\text{Me}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1})$	2,11	1,78	2,70	1,30	1,12
$k_3 \cdot 10^4, \text{кПа} \cdot (\Gamma\text{-атом}_{\text{Me}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1})$	3,22	1,71	0,62	1,52	1,24
$K_1, \text{кПа}^{-1}$	1,08	1,23	1,15	1,25	1,18
$K_2, \text{кПа}^{-1}$	0,62	0,61	0,74	0,74	0,78
$K_3, \text{кПа}^{-1}$	0,68	0,60	0,68	0,95	0,96
$K_4, \text{кПа}^{-2}$	7,65	8,35	8,65	8,95	9,32

1		2	3	4	5	6
$K_5, \text{кПа}^{-1}$		0,37	0,28	0,14	0,37	0,27
$K_6, \text{кПа}^{-1}$		0,29	0,30	0,36	0,41	0,39
R^2	СО	0,9940	0,9978	0,9993	0,9919	0,9920
	H_2	0,9955	0,9993	0,9978	0,9944	0,9985
	$\text{C}_5\text{-C}_{11}$	0,9759	0,9846	0,9856	0,9961	0,9954
	оксигенаты	0,9819	0,9990	0,9933	0,9949	0,9990
	олефины	0,9989	0,9980	0,9994	0,9932	0,9951

Изменение концентрации железа в катализаторах практически не оказывает влияния на механизм конверсии СО, но изменяет их активность и распределение продуктов реакции. Так для катализаторов с содержанием железа 2 и 3 масс. % отмечена высокая активность в превращении СО. Катализатор с содержанием железа 1 масс. % показывает активность несколько ниже, чем активность 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ. Полученные результаты предположительно связаны с низкой концентрацией активных центров на поверхности носителя. Образцы 5%Fe-1%Ru-СПС-СВ и 10%Fe-1%Ru-СПС-СВ также демонстрируют более низкую активность в процессе Фишера-Тропша по сравнению с 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ и 3%Fe-1%Ru-СПС-СВ, что может быть связано с уменьшением доступности активных центров ввиду образования крупных агломератов, а также за счет низкого соотношения Fe-Ru на поверхности носителя (Таблица 3.25).

Таблица 3.25 – Результаты физико-химического анализа катализаторов $x\%Fe-1\%Ru-СПС-СВ$

Катализатор	$S_{БЭТ}, м^2/г$	$D_{Me}, нм$	Содержание металла по данным РФА, масс. %		Содержание металла по данным РФЭС, ат. %	
			Ru	Fe	Ru	Fe
1%Fe-1%Ru-СПС-СВ	1084	5,2	0,99	0,98	0,42	0,31
2%Fe-1%Ru-СПС-СВ	1092	4,5	0,99	1,98	1,65	0,72
3%Fe-1%Ru-СПС-СВ	1079	5,9	0,98	2,98	1,93	0,97
5%Fe-1%Ru-СПС-СВ	1065	7,4	0,98	4,95	1,24	3,22
10%Fe-1%Ru-СПС-СВ	1053	8,7	0,98	9,92	1,36	5,41

На рисунке 3.57 представлены экспериментальные и расчетные кривые накопления C_5-C_{11} алканов, а также олефинов и оксигенатов.

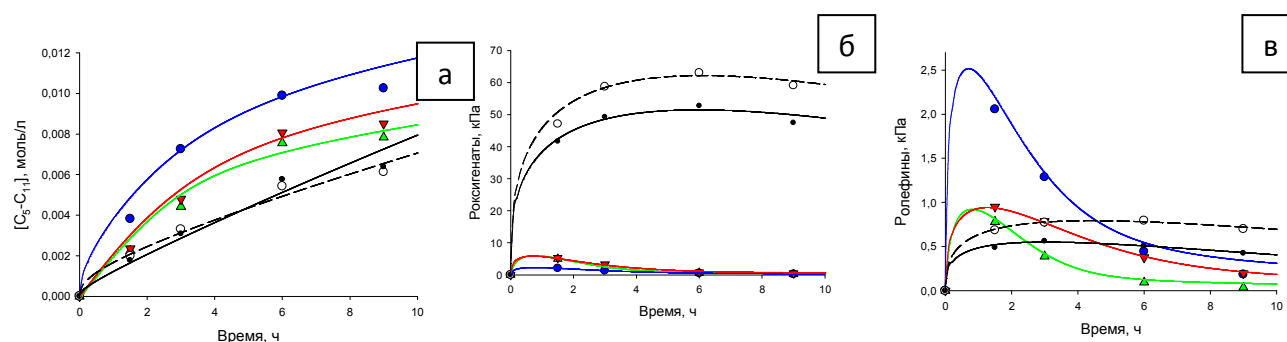


Рисунок 3.57 - Экспериментальные точки и расчетные кривые расходования CO (а), водорода (б) и образования алканов C_5-C_{11} (в) в присутствии катализаторов с различным содержанием железа: ▲ – 1%Fe-1%Ru-СПС-СВ; ● – 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ; ▼ – 3%Fe-1%Ru-СПС-СВ; ○ – 5%Fe-1%Ru-СПС-СВ; ● – 10%Fe-1%Ru-СПС-СВ

Видно, что увеличение содержания железа в катализаторе приводит к росту количества образуемых оксигенатов, которые были основными продуктами на монометаллическом железосодержащем 10%Fe-СПС-СВ.

Суммарные селективности по группам продуктов для исследуемых x%Fe-1%Ru-СПС-СВ катализаторов представлены в Таблице 3.26.

Таблица 3.26 – Интегральные селективности по группам продуктов синтеза Фишера-Тропша в присутствии катализаторов с различной концентрацией железа

Катализатор	Конверсия CO*, мольн. %	Селективность, мольн. %			
		C ₁ -C ₄	C ₅ -C ₁₁	Оксигенаты C ₂ -C ₄	Олефины C ₅ -C ₆
1%Fe-1%Ru-СПС-СВ	22,8	0,9	98,2	0,1	0,8
2%Fe-1%Ru-СПС-СВ	29,8	1,0	98,5	0,2	0,3
3%Fe-1%Ru-СПС-СВ	24,6	1,6	96,0	1,4	1,0
5%Fe-1%Ru-СПС-СВ	21,9	13,3	63,6	20,4	2,7
10%Fe-1%Ru-СПС-СВ	21,9	13,1	61,4	22,6	2,9

*Конверсия рассчитана при 6 часах процесса

Увеличение концентрации железа приводит к росту селективности по отношению к кислородсодержащим продуктам (простым и сложным эфирам с числом атомов углерода 2-4), а также легких углеводородов C₁-C₄. Катализатор 1%Fe-1%Ru-СПС-СВ показывает суммарные селективности близкие к тем, что наблюдались в присутствии рутениевого катализатора без железосодержащей фазы (см. Таблицу 3.10). Анализ кривых распределения Андерсена-Шульца-Флори показывает, что для катализаторов с меньшим содержанием железа (до 3 масс. %) кривые подобны тем, что были получены для рутенийсодержащего катализатора (Рисунок 3.58 а-в). Катализаторы с содержанием железа 5 и 10 масс. % показали селективность схожую с монометаллической железосодержащей системой. При этом наблюдается также сходство кривых распределения

продуктов. Это дает возможность предположить, что кислородсодержащие продукты формируются в основном на железосодержащих активных центрах.

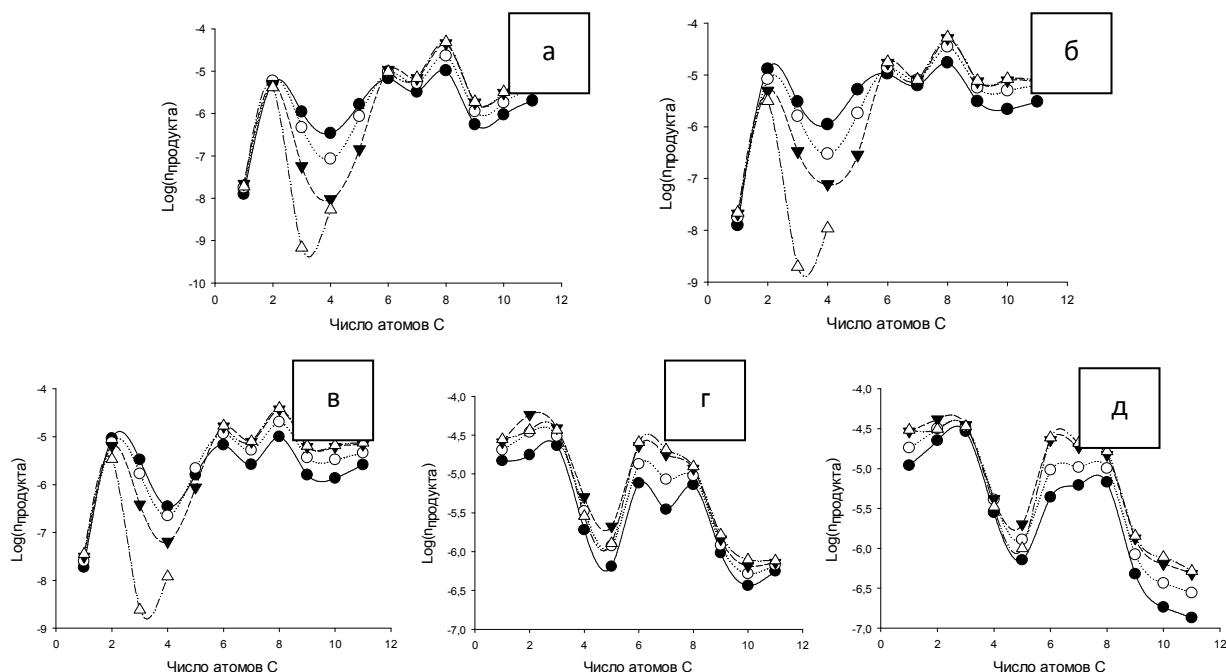


Рисунок 3.58 – Молекулярно-массовое распределение продуктов жидкофазного синтеза Фишера-Тропша в присутствии 1%Fe-1%Ru-СПС-СВ (а), 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ (б), 3%Fe-1%Ru-СПС-СВ (в), 5%Fe-1%Ru-СПС-СВ (г), 10%Fe-1%Ru-СПС-СВ (д): ● – 1,5 часа; ○ – 3 часа; ▼ – 6 часов; Δ – 9 часов

3.9 Исследование стабильности работы катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ

Стабильность работы является одной из важнейших характеристик для катализаторов синтеза Фишера-Тропша. Процессы дезактивации каталитически активных центров связаны с окислением активной фазы, зауглероживанием поверхности, вымыванием активной фазы с поверхности носителя, а также с влиянием воды на структуру активных центров. Потеря активности катализатора может также происходить при протекании вторичных реакций: конверсия водяного газа, реакция Будуара, полимеризация и дегидрирование продуктов синтеза, крекинг продуктов и т.д.

В настоящей работе для исследования стабильности работы катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ, показавшего наибольшую конверсию СО при шести часах процесса. Проведена серия опытов при следующих условиях: температура процесса – 200 °С, давление синтез-газа – 2,0 МПа, растворитель – н-додекан, скорость перемешивания – 750 об/мин, размер гранул катализатора – менее 75 мкм, масса катализатора – 0,1000 г, состав синтез-газа – СО:Н₂ = 1:4 (об.). Исследование проводилось в последовательных рециклах длительностью 9 часов. Повторные эксперименты проводились согласно методике, представленной в п. 2.2. Катализатор, использованный в первом цикле, отфильтровывали, промывали гексаном для удаления сорбированных жидких углеводородов, сушили при температуре 80 ± 2 °С и использовали в рецикле. Полученные результаты исследования представлены в таблице 3.27. Количество металлов в катализаторе оценивалось методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Таблица 3.27 – Результаты изучения стабильности работы катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ

Номер цикла	k·10 ⁵ , кПа·(г-атом _{Ме} ⁻¹ ·ч ⁻¹)	Конверсия СО*, %	Селективность к C ₅ -C ₁₁ **, мольн. %	Содержание металла, масс. %	
				Fe	Ru
1	7,28	29,8	98,5	1,98	0,99
2	7,28	29,8	98,5	1,98	0,99
3	7,28	29,8	98,5	1,98	0,99
4	7,28	29,8	98,5	1,98	0,99
5	7,28	29,8	98,5	1,98	0,99
7	7,28	29,4	98,5	1,98	0,99
10	7,28	29,2	98,5	1,98	0,99

* Конверсия рассчитана при 6 часах процесса

** Селективность рассчитана при максимальной конверсии

Из данных, представленных в таблице 3.27, видно, что при повторном использовании катализатор 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ не теряет своей активности минимум в 5 последовательных циклах. При дальнейшем использовании снижение активности не превышает 1 %. Данные РФА анализа показывают, что при повторном использовании вымывание активной фазы не наблюдается. Из

полученных данных можно заключить, что выбранный катализатор сохраняет свою активность и селективность минимум в 10 последовательных циклах.

3.10 Гипотеза о механизме

На основании полученных кинетических характеристик, математической модели процесса, а так же результатов физико-химического анализа катализаторов, предложен вероятный механизм жидкофазного синтеза Фишера-Тропша (рис. 3.59), включающий в себя основные стадии:

- адсорбция реагентов на поверхности катализатора;
- активация (образование активных частиц процесса);
- рост углеводородной цепи;
- обрыв цепи;
- десорбция и вторичная адсорбция продуктов на поверхности катализатора.

Зарождение углеводородной цепи начинается с одновременной хемосорбции оксида углерода и водорода на поверхности катализатора. Первоначальный этап адсорбции СО носит ассоциативный характер, причем молекулярная форма ассоциата при использовании Ni-, Co-, Fe-, и Ru-содержащих катализаторов в температурном диапазоне от 150 до 250 °С находится в линейной форме (1). В дальнейшем происходит диссоциация адсорбированных молекул монооксида углерода на участках поверхности катализатора с максимальной энергией. После того как все активные центры заполнятся, начинается молекулярная адсорбция СО.

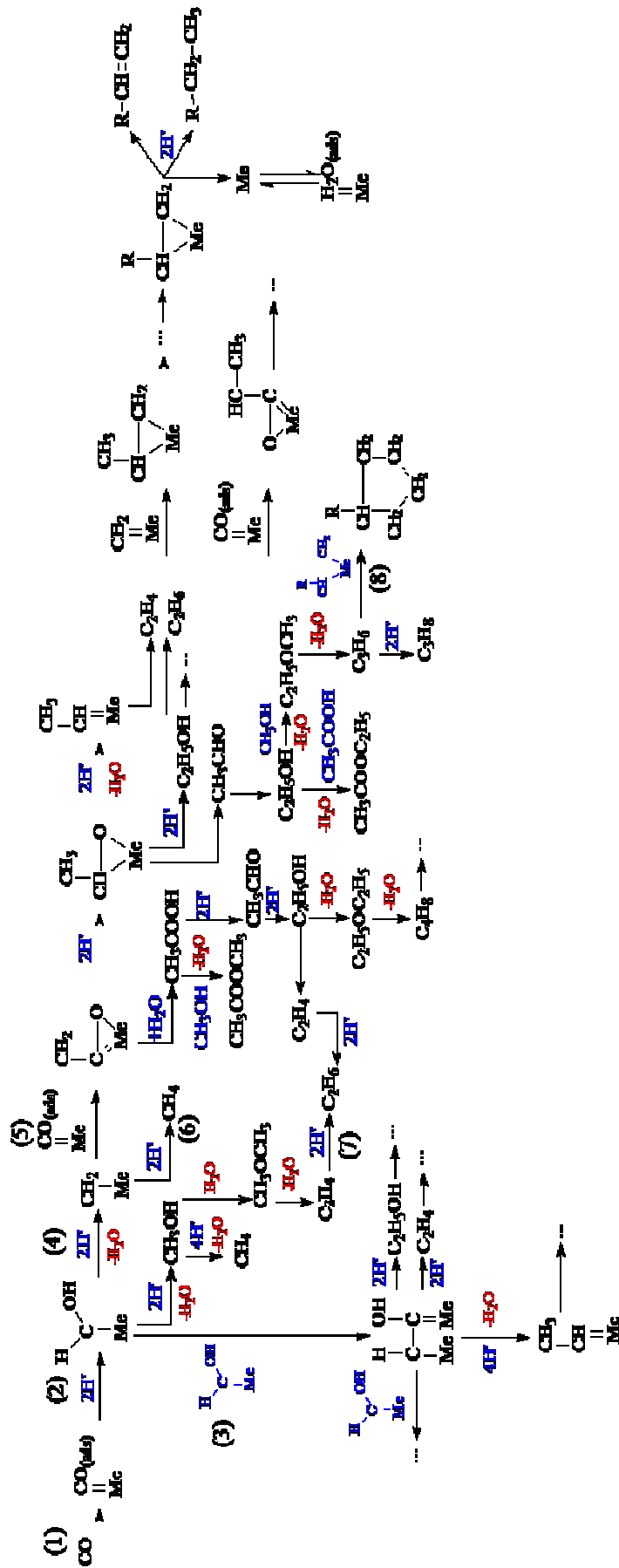


Рисунок 3.59 – Схема жидкофазного синтеза Фишера-Тропша

При синтезе Фишера-Тропша все стадии процесса проходят на поверхности катализатора с образованием активных частиц. Адсорбированный СО, взаимодействуя с водородом, образует реакционно-способный гидроксикарбен (2).

Стадия роста цепи можно представить в виде основного полимеризационного процесса. В зависимости от состава активного комплекса можно выделить два равновероятных механизма:

- полимеризационно-конденсационный механизм;
- диссоциативный механизм с внедрением СО в комплекс «металл-карбен».

По первому механизму рост цепи осуществляется за счет конденсации интермедиатов или взаимодействия двух гидроксикарбеновых единиц, находящихся на соседних активных центрах катализатора (3).

Диссоциативный механизм реализуется при неполном гидрировании активных частиц с генерацией реакционно-способных карбеновых фрагментов (4), которые в дальнейшем полимеризуются за счет внедрения адсорбированной молекулы СО по связи «металл-углерод» (5). Взаимодействие происходит между поверхностью катализатора и первым атомом адсорбированной им углеводородной цепи.

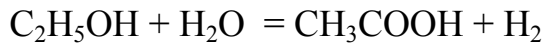
Конкретный механизм, по которому пойдет процесс роста углеводородной цепи, зависит от металла, входящего в состав каталитически активного центра. Для рутения, никеля и кобальта наиболее предпочтительными будут пути (4) и (5), для железа – путь (3).

Процессы элиминирования или гидрирования являются основными реакциями, ведущими к обрыву цепи и образованию конечных продуктов.

Первичными продуктами синтеза углеводородов из СО и Н₂ в случае полного гидрирования являются парафины линейного строения, которые в синтезе Фишера-Тропша не проявляют дальнейшей реакционной способности. Их распределение в конечных смесях подчиняется законам полимеризации.

При не полном гидрировании кислородосодержащих фрагментов на поверхности катализатора могут образовываться спирты, альдегиды, кетоны и

эферы, относящиеся к вторичным продуктам взаимодействия. Увеличение температуры синтеза приводит к реакциям их циклизации и этерификации. Повторная адсорбция кислородосодержащих соединений вместе с адсорбированным СО приводит к равновесию:



Если причиной обрыва углеводородной цепи послужила реакция элиминирования, то продуктами взаимодействия будут олефины. Они участвуют во вторичных превращениях при гидрировании и могут повторно включаться в рост цепи после реадсорбции.

На основании исследований экспериментально полученной смеси продуктов синтеза в зависимости от каталитической системы, можно сделать вывод о том, что наиболее вероятными маршрутами терминации процесса синтеза: для Ni-содержащих каталитических систем будет путь (6); Ru-содержащие – (7) и (8); Co-содержащие – (6) и (7); Fe-содержащие – (3), (8). Далее, каталитически активные центры обратимо и конкурентно ингибируются водой (9), замедляя процесс или приводя к его полной остановке.

Изученные каталитические системы способствуют большей адсорбции СО, повышая вероятность стадии роста цепи.

Предложенный механизм хорошо согласуется с полученными кинетическими данными процесса синтеза Фишера-Тропша и не противоречат изученным ранее литературным данным [217-220].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно поставленной цели данного исследования разработаны и синтезированы катализаторы жидкофазного СФТ, нанесенные на полимерный носитель – сверхсшитый полистирол – в субкритической воде. Посредством комплекса физико-химических и кинетических методов проведено исследование закономерностей протекания жидкофазного процесса СФТ в присутствии синтезированных катализаторов. По результатам работы были сделаны следующие **выводы**:

1. Экспериментально проведен подбор условий синтеза катализаторов в субкритической воде. Синтезированы моно- и биметаллические катализаторы для процесса СФТ, нанесенные на полимерный носитель (СПС) методом осаждения в условиях субкритической воды.

2. На основании данных по активности и селективности синтезированных образцов к образованию C_5 - C_{11} алканов выбран катализатор 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ. Показано, что катализатор, синтезированный в субкритической воде, сохраняет активность и селективность в течение минимум 10 последовательных циклов в отличие от аналогичного по составу катализатора, полученного методом пропитки.

3. Определены оптимальные условия жидкофазного СФТ в присутствии катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ, позволяющие достичь селективности к образованию жидких углеводородов более 98 мольн. %: температура - 200 °С, общее давление синтез-газа – 2,0 МПа, соотношение СО:катализатор – 252 моль СО/моль Me, соотношение СО: H_2 – 1:4.

4. С помощью ряда физических и физико-химических методов исследованы состав и структура рутений-железосодержащих катализаторов, синтезированных в субкритической воде.

5. Предложена гипотеза о механизме процесса жидкофазного синтеза Фишера-Тропша в присутствии синтезированных катализаторов. Разработана математическая модель кинетики жидкофазного СФТ в присутствии

синтезированных катализаторов с высокой достоверностью ($R^2 \sim 0,99$) описывающая экспериментальные зависимости превращения реагентов и накопления продуктов во времени.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования связаны с устранением или минимизацией эффекта ингибирования катализаторов водой путем поиска новых носителей или модификации поверхности катализаторов промотированием щелочными, щелочноземельными металлами или лантаноидами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заключение Счетной палаты Российской Федерации на отчет об исполнении федерального бюджета за 2017 год (утверждено Коллегией Счетной палаты Российской Федерации (протокол от 29 августа 2018 г. № 41К (1262) [Электронный ресурс] / URL: <https://ach.gov.ru/upload/iblock/674/674f442a3c45567aa0ab3ff175e1bdff.pdf> (Дата обращения 12.12.2018 г.)

2. Заключение Счетной палаты Российской Федерации на отчет об исполнении федерального бюджета за 2018 год (Основные положения) [Электронный ресурс] / URL: <https://ach.gov.ru/upload/pdf/audit/8243a4e9e574b7dbf48e6ac7c61c90f0.pdf> (Дата обращения 15.12.2019 г.)

3. Заключение Счетной палаты Российской Федерации на отчет об исполнении федерального бюджета за 2019 год (основные положения) [Электронный ресурс] / URL: <https://ach.gov.ru/upload/iblock/fd1/fd14b2ed3fbe89fc11e1eca682f2b40e.pdf> (Дата обращения 20.11.2020 г.)

4. Заключение Счетной палаты Российской Федерации на отчет об исполнении федерального бюджета за 2020 год (основные положения) [Электронный ресурс] / URL: <https://ach.gov.ru/upload/iblock/81c/cp4vhj9vm2xlqslz6o3j0cky3r8f1dzp.pdf> (Дата обращения 10.10.2021 г.)

5. Экономика России, цифры и факты. Часть 6 Нефтегазовая промышленность [Электронный ресурс] / UTMagazine: электрон. журн. 2015: <http://www.UTMagazine.ru>. (дата обращения: 10.02.2017)

6. Фрай М.Е. Оценка современного состояния нефтяной промышленности России // Вестник Удмуртского Университета Экономика и Право. 2015. Т. 25. №2. С. 75-85.

7. Россия обеспечена разведанными запасами нефти разрабатываемых

месторождений без учета ТРИЗ не более чем на 20 лет [Электронный ресурс] / URL: <http://www.Neftegaz.ru>. (дата обращения 12.09.2016).

8. Открытия года: новые месторождения в России и мире [Электронный ресурс] / Бурение и нефть: электрон. журн. 2016. URL: <http://burneft.ru/main/news/15958>. (дата обращения: 10.02.2017).

9. Синяк Ю.В. Экономическая оценка потенциала мировых запасов нефти и газа // Проблемы прогнозирования. 2015. №6. С. 86-107.

10. Муслимов Р.Х. Новая классификация запасов и ресурсов нефти и горючих газов – движение вперед или вспять? // Георесурсы. 2016. Т. 18. №2. С. 80-87.

11. Березина Е. Есть ли жизнь без нефти? // Российская газета - Федеральный выпуск. 2016. Т. 55. №6923. С. 5.

12. Хасин А. А. Обзор известных технологий получения синтетических жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша // Газохимия. 2008. Т. 1. №2. С. 28-36.

13. Крылова А. Ю., Козюков Е. А. Получение жидких углеводородов из природного газа // Газохимия. 2008. Т. 0. №1. С. 66-70.

14. Effect of Calcium Promoters on Nanostructured Iron Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis / Y. Zamani, A. Zamaniyan, F. Bahadoran, M. Shojaei // Journal of Petroleum Science and Technology. 2015. Vol. 5. Is. 1. P. 21-27

15. Елисеев О. Л. Технологии «газ в жидкость» // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 6. С. 53-62.

16. Reactor T., Abatzoglou N., Legras B. Nano-Iron Carbide-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis of Green Fuel: Surface Reaction Kinetics controlled Regimes in a 3-φ Slurry-Continuous Stirred Tank Reactor / International Journal of Environmental Pollution and Remediation. 2015. Vol. 3. P. 9-15.

17. Catalytic investigation for Fischer–Tropsch synthesis from bio-mass derived syngas / K.-W. Jun1, H.-S. Roh, K.-S. Kim, J.-S. Ryu, K.-W. Lee // Applied Catalysis A: General. 2004. Vol. 259. P. 221–226.

18. Van Steen E., Claeys M. Fischer-Tropsch Catalysts for the Biomass-to-Liquid

Process // Chem. Eng. Technol. 2008. Vol. 31. № 5. P. 655–666.

19. Marchese M. Techno-economic feasibility of a biomass-to-X plant: Fischer-Tropsch wax synthesis from digestate gasification / M. Marchese, S. Chesta, M. Santarelli, A. Lanzini // Energy. 2021. Vol. 228. Is. 1. P. 120581 - 120587.

20. Lümme N., Velken Røstbø E. Biowaste to hydrogen or Fischer-Tropsch fuels by gasification – A Gibbs energy minimisation study for finding carbon capture potential and fossil carbon displacement on the road // Energy. 2020. Vol. 211. Is. 15. P. 118996- 119028.

21. Печуро Н. С., Капкин В. Д., Песин О.Ю. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. М.: Химия, 1986. 352 с.

22. Катализ в C₁-химии / под ред. В. Кайма; перев с англ под ред. И.И. Моисеева. Л.: Химия, 1987. 296 с.

23. Fischer F., Tropsch H. The reduction of carbon monoxide to methane in the presence of various metals // Brennstoff-Chemie. 1925. Vol. 6. P. 265-271.

24. Fischer F., Tropsch H. The synthesis of petroleum at atmospheric pressures from gasification products of coal // Brennstoff-Chemie. 1926. Vol. 7. P. 97-104.

25. Fischer F., Tropsch H. Hydrocarbons from hydrogen and oxides of carbon // Chem. Abstr. 1927. Vol. 21. P. 9-18.

26. Fischer F., Tropsch H. The composition of products obtained by the petroleum synthesis // Brennstoff-Chem. 1928. Vol. 9. P. 21-24.

27. Fischer F., Pichler H. Reder R. Influence of Catalytic Admixtures and Reduced Pressures Upon the Setting-Up of the Producer-Gas Equilibrium for Semicoke // Brennstoff-Chem. 1932. Vol. 13. P. 346-350.

28. Studies of the Fischer-Tropsch Synthesis. V. Activities and Surface Areas of Reduced and Carburized Cobalt Catalysts / R. B. Anderson, W. K. Hall, A. Krie, B. Seligman // Journal of American Chemical Society. 1949. Vol. 71. P. 183-188.

29. Herington E.F.G. The Fischer-Tropsch synthesis considered as a polymerization reaction // Chemistry & Industry. 1946. P. 346-347.

30. Schulz H. Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis // Applied Catalysis A: General. 1999. Vol. 186. P. 3–12.

31. История развития синтезов Фишера-Тропша [Электронный ресурс] /URL: <http://e-him.ru/?page=dynamic§ion=52&article=613>. (дата обращения 15.02.2017).
32. Pichler H. Twenty-five years of synthesis of gasoline by catalytic conversion of carbon monoxide and hydrogen // *Adv. in Catalysis*, 1952. Vol. IV. P. 272-337.
33. Stranges A. N. Germany's Synthetic Fuel Industry 1927-45 // *AIChE 2003 Spring Meeting*. New Orleans, LA. 2003. I [80a].
34. Елисеев О.Л., Лapidус А.Л. Кобальт-цеолитные катализаторы синтеза углеводородов из СО и Н₂ // *Газохимия*. 2009. С. 72-78.
35. Dry M.E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000 // *Catalysis Today*. 2002. Vol. 71. P. 227–241.
36. Storch H. H., Golumbic N., Anderson R. B. *The Fischer-Tropsch and Related Synthesis* New York: John Wiley & Sons, Inc. 1951. 634 p.
37. Берберов А. Б. Прогнозирование активности биметаллических катализаторов с использованием методов компьютерного моделирования: дис. ... канд. техн. Наук 02.00.13: утв 28.12.2016. М., 2016. 125 с.
38. Anikeev V.I., Yermakova A., Moroz A.L. The State of Studies of the Fischer-Tropsch Process in Russia // *AIChE 2003 Spring Meeting*. New Orleans, LA. 2003. I [80c].
39. Konarova M., Aslam W., Perkins G. Chapter 3 - Fischer-Tropsch synthesis to hydrocarbon biofuels: Present status and challenges involved // *Hydrocarbon Biorefinery. Sustainable Processing of Biomass for Hydrocarbon Biofuels*. 2022. P.77-96.
40. Козюков Е. А., Крылова А. Ю., Крылова М. В. *Химическая переработка природного газа*. М.: Изд-во МАИ. 2006. 184 с.
41. Perego C., Bortolo R., Zennaro R. Gas to liquids technologies for natural gas reserves valorization: The Eni experience // *Catal. Today*. 2009. Vol. 142. P. 9–16.
42. Fuel Process / O.O. James, A.M. Mesubi, T.C. Ako, S. Maity // *Technol.* 2010. Vol. 91. P. 136–144.
43. Ponc V. Active centres for synthesis gas reactions // *Catal. Today*. 1992.

Vol. 12. P. 227–254.

44. Tauster S. J. Fung S. C. Strong metal-support interactions: Occurrence among the binary oxides of groups IIА–VB // *Journal of Catalysis*. 1978. Vol. 55. P. 29–35.

45. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Химия каталитического гидрирования СО. М.: Мир, 1987. 248 с.

46. Karn F. S., Shultz J. F., Anderson R. B. Hydrogenation of carbon monoxide and carbon dioxide on supported ruthenium catalysts at moderate pressures // *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. 1965. Vol.4. P. 265-269.

47. Kellner C.S., Bell A.T. The kinetics and mechanisms of carbon monoxide hydrogenation over alumina-supported ruthenium // *Journal of Catalysis*. 1981. Vol. 70. Is. 2. P. 418-32.

48. Madon R. J., Iglesia E. Hydrogen and CO Intrapellet Diffusion Effects in Ruthenium-Catalyzed Hydrocarbon Synthesis // *Journal of Catalysis*. 1994. Vol. 149. P. 247-489.

49. Hydrogenation mechanism of carbon dioxide and carbon monoxide on Ru (0001) surface: a density functional theory study / S.-T. Zhang, H. Yan, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan // *RSC Adv*. 2014. Vol. 4. P. 30241–30249.

50. Kokes R. J., Emmett P. H. The activity of Raney nickel as a function of hydrogen content // *Journal of American Chemical Society*. 1960. Vol. 82. P. 4497-4501.

51. Determination of the electronic state and concentration of nickel in NiSAPO catalysts by magnetic measurements / P. Dutta, A. Manivannan, M. S. Seehra, P. M. Adekknattu, J. A. Guin // *Catalysis Letters*. 2004. Vol. 94. P. 181-185.

52. Bartholomew C. H. History of Cobalt Catalyst Design for FTS // *AICHE 2003 Spring Meeting*. New Orleans, LA. 2003. II [83b].

53. Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters / A. Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz // *Journal of Catalysis*. 2003. Vol. 220. P. 486–499.

54. Wolf M., Fischer N., Claeys M. Formation of metal-support compounds in cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis: A review // *ChemCatalysis*. 2021. Vol. 1. – Is.

5. P. 1014-1041.

55. Лapidус А. Л., Елисеев О. Л. Обзор катализаторов синтеза Фишера-Тропша [Электронный ресурс] / Газохимия. URL: <http://gazohimiya.ru/content/view/15/19/> (дата обращения: 15.02.2017).

56. A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas / H. Jahangiri, J. Bennett, P. Mahjoubi, K. Wilson, S. Gu // *Catal. Sci. Technol.* 2014. Vol. 4. P. 2210-2229.

57. Spatially-resolved reaction profiles in Fischer-Tropsch synthesis – influence of operating conditions and promotion for iron-based catalysts / F. Wolke, Y. Hu, M. Schmidt, O. Korup, R. Horn, E. Reichelt, M. Jahn, A. Michaelis // *Catalysis Communications*. 2021. Vol. 158. P. 106335 – 106339.

58. Webb P.B., Filot I.A.W. Promoted Fischer-Tropsch catalysts // *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. 2021. В печати. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823144-9.00034-0>

59. Сливинский Е. В. Синтез Фишера-Тропша: Современное состояние и принципы создания катализаторов // *Нефтехимия*. 1998. Т. 38. №. 4. С. 243-268.

60. Bimetallic synergy in cobalt ruthenium Fischer-Tropsch synthesis catalysts / E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, G.H. Via // *J. Catal.* 1993. Vol. 143. P. 345-368.

61. Raje A., O'Brien R.J., Davis B.H. Effect of potassium promotion on iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // *J. Catal.* 1998. Vol. 180. Is. 1. P. 36-43.

62. Fischer-Tropsch synthesis: activity and selectivity for group I alkali promoted iron-based catalysts / W. Ngantsoue-Hoc, Y.Q. Zhang, R.J. O'Brien, M.S. Luo, B.H. Davis // *Appl. Catal. A*. 2002. Vol. 236. P. 77–89.

63. Slurry phase Fischer-Tropsch synthesis over manganese-promoted iron ultrafine particle catalyst / L. Bai, H. W. Xiang, Y. W. Li, Y. Z. Han, B. Zhong // *Fuel*. 2002. Vol. 81. P. 1577–1581.

64. Enhanced Conversion of Syngas to Gasoline-Range Hydrocarbons over Carbon Encapsulated Bimetallic FeMn Nanoparticles / G. Ma, X. Wang, Ya. Xu, Q. Wang, J. Wang, J. Lin, H. Wang, Ch. Dong, Ch. Zhang, M. Ding // *ACS Appl. Energy Mater.* 2018. Vol. 1. Is. 8. P. 4304-4312.

65. Dictor R.A., Bell A.T. Fischer-Tropsch Synthesis over Reduced and Unreduced Iron Oxide Catalysts // *J. of Catalysis*. 1986. Vol. 97. P. 121-136.
66. Effect of the promoter presence in catalysts on the compositions of Fischer-Tropsch synthesis products / D.U. Mangaloğlu, M. Baranak, Ö. Ataç, H. Ataküla // *J. of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018. Vol. 66. P. 298–310.
67. Design, Synthesis, Site Densities, and Catalytic Properties / S. Li, S. Krishnamoorthy, A. Li, G.D. Meitzner, E. Iglesia // *J. of Catalysis*. 2002. Vol. 206. P. 202–217.
68. Liuzzi D., P´erez-Alonso F.J., Rojas S. Full Length Article Ru-M (M = Fe or Co) Catalysts with high Ru surface concentration for Fischer-Tropsch synthesis // *Fuel*. 2021. Vol. 293. P. 120435 - 120460.
69. Effects of promoters (Mn, Mg, Co and Ni) on the Fischer-Tropsch activity and selectivity of KCuFe/mesoporous-alumina catalyst Sandeep Badoga, Girish Kamath, Ajay Dalai // *Applied Catalysis A, General*. 2020. Vol. 607. P. 117861 – 117871.
70. Enhancement of the catalytic performance of silica nanosprings (NS)-supported iron catalyst with copper, molybdenum, cobalt and ruthenium promoters for Fischer-Tropsch synthesis / A. Alayata, E. Echeverria, D.N. McIlroy, A.G. McDonald // *Fuel Processing Technology*. 2018. Vol. 177. P.89–100.
71. Effects of promoters on carburized fused iron catalysts in Fischer-Tropsch synthesis / X. Liu, C. Ma, W. Zhao, J. Zhang, J. Chen // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2021. Vol. 49. Is. 10. P. 1504-1512.
72. Study on an iron–nickel bimetallic Fischer–Tropsch synthesis catalyst / T. Li, H. Wang, Y. Yanga, H. Xiang, Y. Li // *Fuel Processing Technology*. 2014. Vol. 118. P. 117-124.
73. M^{1/4}Fe, Zn, Ni and Co) nanoparticles: Facile synthesis approach and their superb stability and catalytic performance in Fischer-Tropsch synthesis / M. Abbas, J. Zhang, T.S. Mansour, J. Chen // *International journal of hydrogen energy*. 2020. Vol. 45. P. 10754 – 10763.
74. Promoter Effect on the Physico-Chemical Properties of Cobalt Based Catalyst

for CO Hydrogenation / H. Sukkathanyawata, S. Tungkamanian, M. Phongaksorna, T. Rattana, P. Narataruksa, B. Yoosuk // *Energy Procedia*. 2015. Vol. 79. P. 372 – 377.

75. High-throughput discovery of Hf promotion on the stabilisation of hcp Co and Fischer-Tropsch activity / L.A. Rupflin, H. Van Rensburg, M. Zanella, E.J. Carrington, R. Vismara, A. Grigoropoulos, T.D. Manning, J.B. Claridge, A.P. Katsoulidis, R.P. Tooze, M.J. Rosseinsky // *Journal of Catalysis*. 2021. Vol. 396. P. 315-323.

76. Никитенко Е.Н. Синтез изопарафинов из СО и Н₂ в присутствии бифункциональных Со-цеолитных катализаторов: автореф. на соиск. ученой степ. канд. хим. наук: 02.00.13 -нефтехимия Москва 1999. 24 с.

77. Effects of manganese and reduction promoters on carbon nanotube supported cobalt catalysts in Fischer–Tropsch synthesis / J. Thiessen, A. Rose, J. Meyer, A. Jess, D. Curulla-Ferré // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. Vol. 164. P. 199–206.

78. Tsubaki N., Sun S. L., Fujimoto K. Different functions of the noble metals added to cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // *J. of Catalysis*. 2001. Vol. 199. P. 236–246.

79. Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts // *Applied Catalysis, A: General*. 1997. V. 161. Is. 1-2. P. 59-78.

80. Tunable isoparaffin and olefin yields in Fischer–Tropsch synthesis achieved by a novel iron-based micro-capsule catalyst / Ch. Xing, J. Sun, Q. Chen, G. Yang, N. Muranak, Pe Lu, W. Shen, P. Zhu, Q. Wei, J. Li, J. Mao, R. Yang, N. Tsubaki // *Fuel Processing Technology*. 2015. Vol. 136. P. 68-72.

81. Enhanced gasoline selectivity through Fischer-Tropsch synthesis on a bifunctional catalyst: Effects of active sites proximity and reaction temperature / X. Li, Y. Chen, S. Liu, N. Zhao, X. Jiang, M. Su, Z. Li // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 416. P. 129180 – 129194.

82. Θ -Fe₃C dominated Fe@C core–shell catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: Roles of h-Fe₃C and carbon shell / C. Ma, W. Zhang, Q. Chang, X. Wang, H. Wang, H. Chen, Y. Wei, C. Zhang, H. Xiang, Y. Yang, Y. Li // *J. of Catalysis*. 2021. Vol. 393. P. 238-246.

83. Comprehensive understanding of SiO₂-promoted Fe Fischer-Tropsch synthesis catalysts: Fe-SiO₂ interaction and beyond / Y. Zhang, M. Qing, H. Wang, X. Liu, S. Liu, H. Wan, L. Li, X. Gao, Y. Yang, X.-D. Wen, Y.-W. Li // *Catalysis Today*. 2021. Vol. 368. P. 96–105.

84. Лapidус А. Л., Крылова А. Ю. Каталитический синтез изоалканов и ароматических углеводородов из СО и Н₂ // *Усп. хим.* 1998. Т. 67. Вып. 11. С. 1032–1043.

85. Khodakov A. Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. P. 1692–1744.

86. Slurry-Phase Fischer-Tropsch Synthesis Using Co/ γ -Al₂O₃, Co/SiO₂ and Co/TiO₂: Effect of Support on Catalyst Aggregation / J.-H. Oh, J. W. Bae, S.-J. Park, P. K. Khanna, K.-W. Jun // *Catal.Lett.* 2009. Vol. 130. P. 403–409.

87. Танабе К. Твердые кислоты и основания // М.: Мир. 1973. 184 с.

88. Preparation and characterization of Fischer-Tropsch active Co/SiO₂ catalysts / B. Ernst, S. Libs, P. Chaumette, A. Kiennemann // *Applied Catalysis A: General*. 1999. Vol. 186. Is. 1-2. P. 145-168.

89. Влияние добавок Zr и P на формирование активной поверхности Co/Al₂O₃ катализаторов процесса Фишера-Тропша / О.А. Кунгурова, Н.В. Дорофеева, О.И. Сидорова, О.В. Водянкина // *Вестник Томского государственного университета*. 2012. № 364. С. 234-237.

90. Fischer-Tropsch synthesis over an alumina-supported cobalt catalyst in a fixed bed reactor – Effect of process parameters / L. Gavrilović, E.A. Jørgensen, U. Pandey, K.R. Putta, K.R. Rout, E. Rytter, M. Hillestad, E.A. Blekkan // *Catalysis Today*. 2021. Vol. 369. P. 150-157.

91. Tuning catalytic performance in Fischer-Tropsch synthesis by metal-support interactions / L. Macheli, E. Carleschi, B.P. Doyle, G. Leteba, E. van Steen // *Journal of Catalysis*. 2021. Vol. 395. P. 70-79.

92. Tauster S. J., Fung S. C. Strong metal-support interactions: Occurrence among the binary oxides of groups IIA–VB // *Journal of Catalysis*. 1978. Vol. 55. P. 29-

35.

93. Zennaro R., Tagliabue M., Bartholomew C. H. Kinetics of Fischer-Tropsch synthesis on titania-supported cobalt // *Catalysis Today*. 2000. Vol. 58. Is. 4. P. 309-319.

94. Reuel R. C., Bartholomew C. H. Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt // *Journal of Catalysis*. 1984. Vol. 85. P. 78-88.

95. Panpranot J., Goodwin J. G., Sayari A. Update on synthesis gas production for GTL // *Catal. Today*. 2002. Vol. 77. P. 269–284.

96. Jung J.-S., Kim S. W., Moon D. J. Fischer–Tropsch Synthesis over cobalt based catalyst supported on different mesoporous silica // *Catal. Today*. 2012. Vol. 185. P. 168–174.

97. Pore size effects in Fischer-Tropsch synthesis over cobalt-supported mesoporous silicas / A. Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, V. L. Zholobenko // *J. Catal.* 2002. Vol. 206. P. 230–241.

98. Rational design of hierarchical zeolite encapsulating FeMnK architecture to enhance light olefins selectivity in Fischer-Tropsch synthesis / C. Zhu, C. Huang, M. Zhang, Y. Han, K. Fang // *Fuel*. 2022. Vol. 309. P. 122075 – 122082.

99. Dalil M., Sohrabi M., Royaei S. J. Application of nano-sized cobalt on ZSM-5 zeolite as an active catalyst in Fischer-Tropsch synthesis // *J. Ind. Eng. Chem.* 2012. Vol. 18. P. 690–696.

100. Fe, Co and Fe/Co catalysts supported on SBA-15 for Fischer-Tropsch Synthesis / C.F. Toncón-Leal, J.F. Múnera, J.J. Arroyo-Gómez, K. Sapag // *Catalysis Today*. 2021. В печати. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.07.023>

101. Zeolites as a tool for intensification of mass transfer on the surface of a cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalyst / L.V. Sineva, E.O. Gorokhova, K.O. Gryaznov, I.S. Ermolaev, V.Z. Mordkovich // *Catalysis Today*. 2021. Vol. 378. P. 140-148.

102. Bessell S. Investigation of bifunctional zeolite supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts // *Appl. Catal. A*. 1995. Vol. 126. P. 235–244.

103. Алхимов С. А., Григорьев Д. А., Михайлов М. Н. Гибридные металл-цеолитные катализаторы синтеза Фишера-Тропша для получения фракции углеводородов C_5-C_{18} // Катализ в химической и нефтехимической промышленности. 2013. №4. С. 31-41.

104. Effect of Na, Cu and Ru on metal-organic framework-derived porous carbon supported iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis / A. Wang, M. Luo, B. Lü, Y. Song, M. Li, Z. Yang // *Molecular Catalysis*. 2021. Vol. 509. P. 111601- 111609.

105. Stein A., Wang Z., Fierke M. A. Functionalization of Porous. Carbon Materials with Designed Pore Architecture // *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21. P. 265–293.

106. Iron catalysts supported on carbon nanotubes for Fischer-Tropsch synthesis: Effect of catalytic site position / R. M. M. Abbaslou, A. Tavassoli, J. Soltan, A. K. Dalai // *Appl. Catal. A*. 2009. Vol. 367. P. 47–52.

107. Synthesis and Catalytic Properties of Eggshell Cobalt Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis / E. Iglesia, S.L. Soled, J.E. Baumgartner, S.C. Reyes // *J. Catal.* 1995. Vol. 153. P. 108-122.

108. Feller A., Claeys M., van Steen E. Cobalt Cluster Effects in Zirconium Promoted. Co/SiO₂ Fischer–Tropsch Catalysts // *J. Catal.* 1999. Vol. 185. P. 120-130.

109. Effect of the porous structure of the support on hydrocarbon distribution in the Fischer-Tropsch reaction / M. Bartolini, J. Molina, J. Alvarez, M. Goldwasser, P. Pereira Almao, M. J. Perez Zurita // *Journal of Power Sources*. 2015. Vol. 285 P. 1-11.

110. Okabe K., Li X. H., Wei M. D., Arakawa H. Fischer-Tropsch synthesis over Co-SiO₂ catalysts prepared by the sol-gel method // *Catal. Today*. 2004. Vol. 89. P. 431-438.

111. Anderson R. B., Hall W.K., Krieg A., Seligman B. Studies of the Fischer–Tropsch synthesis. V. Activities and surface areas of reduced and carburized cobalt catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 1949. Vol. 71. P. 183-188.

112. Lapszewicz J. A., Loeh H. J., Chipperfield J. R. The effect of catalyst porosity on methane selectivity in the Fischer–Tropsch reaction // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993. Vol. 11. P. 913-914.

113. Cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis: Effect of the catalyst granule

thermal conductivity on the catalytic performance / D. Wang, L. Chen, G. Li, Z. Wang, X. Li, B. Hou // *Molecular Catalysis*. 2021. Vol. 502. 111395 -111401.

114. Particle Size and Crystal Phase Effects in Fischer-Tropsch Catalysts / J.-X. Liu, P. Wang, W. Xu, E.J.M. Hensen // *Engineering*. 2017. Vol. 3. P. 467–476.

115. Fischer-Tropsch Technology - From Active Site to Commercial Process / J. J. C. Geerlings, J. H. Wilson, G. J. Kramer, H. P. C.E. Kuipers, A. Hoek, H. M. Huisman // *Appl. Catal. A*. 1999. Vol. 186. P. 27-40.

116. Adesina A. A., Hudgins R. R., Silveston P. L. Fischer-Tropsch. Synthesis Under Periodic Operation // *Catal. Today*. 1995. Vol. 25. P. 127.

117. Active phases for high temperature Fischer-Tropsch synthesis in the silica supported iron catalysts promoted with antimony and tin / D.V. Peron, A.J. Barrios, A. Taschin, I. Dugulan, C. Marini, G. Gorni, S. Moldovan, S. Koneti, R. Wojcieszak, J.W. Thybaut, M. Virginie, A.Y. Khodakov // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. Vol. 292. P. 120141-120159.

118. Selectivity control and catalyst design in the Fischer-Tropsch synthesis: sites, pellets, and reactors // E. Iglesia, S. C. Reyes, R. J. Madon, S. L. Soled // *Adv. Catal. Relat. Subj*. 1993. Vol. 39. P. 221-302.

119. Ten Have I.C., Weckhuysen B.M. The active phase in cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis // *ChemCatalysis*. 2021. Vol. 1. Is. 2. P. 339-363.

120. In situ characterization of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: A new approach to the active phase / O. Ducreux, J. Lynch, B. Rebours, M. Roy, P. Chaumette // *Stud.Surf.Sci. Catal*. 1998. Vol. 119. P. 125-130.

121. Selectivity loss in Fischer-Tropsch synthesis: The effect of cobalt carbide formation / P. Hazemann, D. Decottignies, S. Maury, S. Humbert, F.C. Meunier, Y. Schuurman // *J. of Catalysis*. 2021. Vol. 397. P. 1-12.

122. Effects of pore diameter on particle size, phase, and turnover frequency in mesoporous silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts / I. T. Ghampson, C. Newman, L. Kong, E. Pier, K. D. Hurley, R. A. Pollock, B. R. Walsh, B. Goundie, J. Wright, M. C. Wheeler, R. W. Meulenber, W. J. DeSisto, B. G. Frederick, R. N. Austin // *Appl. Catal. A*. 2010. Vol. 388. P. 57-67.

123. CO₂ hydrogenation over cobalt-containing catalysts / E. V. Suslova, S. A. Chernyak, A. V. Egorov, S. V. Savilov, V. V. Lunin // *Kinet. Catal.* 2015. Vol. 56. P. 646-654.

124. Fischer–Tropsch synthesis: Activity of metallic phases of cobalt supported on silica / M. K. Gnanamani, G. Jacobs, W. D. Shafer, B. H. Davis // *Catal. Today.* 2013. Vol. 215. P. 13–17.

125. Crystallographic Dependence of CO Activation on Cobalt Catalysts: HCP versus FCC / J.-X. Liu, H.-Y. Su, D.-P. Sun, B.- H. Mahmoudi, W.-X. Li // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135. P. 16284-16287.

126. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts / G. L. Bezemer, J. Bitter, H. Kuipers, H. Oosterbeek, J. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A. Dillen, K. P. de Jong // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. P. 3956-3964.

127. Studies of Cobalt Particle Size Effects on Fischer–Tropsch Synthesis over Core–Shell-Structured Catalysts / B. Zeng, B. Hou, L. Jia, J. Wang, C. Chen, Y. Sun, D. Li // *Chem. Cat. Chem.* 2013. Vol. 5. P. 3794-3801.

128. Size effect of the carbon-supported bimetallic Fe-Co nanoparticles on the catalytic activity in the Fischer-Tropsch synthesis / A.A. Vasilev, M.I. Ivantsov, E.L. Dzidziguri, M.N. Efimov, D.G. Muratov, M.V.Kulikova, N.A. Zhilyaeva, G.P. Karpacheva // *Fuel.* 2021. P. 22455. В печати.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122455>

129. Van Santen R. A., Markvoort A. J. Catalyst nano-particle size dependence of the Fischer-Tropsch reaction // *The Royal Society of Chemistry.* 2013. Vol. 162. P. 267-279.

130. Successive Dissociation of CO, CH₂, C₂H₂, and CH₂CHO on Fe(110) – Retrosynthetic Understanding of FTS Mechanism / T. Li, X.-D. Wen, Y. Li, H. Jiao // *American Chemical Society.* 2019. Vol. 122. Is. 50. P. 28846-28855.

131. Mechanisms of CO Activation, Surface Oxygen Removal, Surface Carbon Hydrogenation and C-C Coupling on the Stepped Fe(710) Surface from Computation /

T. Li, X.-D. Wen, Y.-W. Li, H. Jiao // *J. Phys. Chem. C*. 2018. Vol. 122. Is. 27. P. 15505-15519.

132. Theoretical Characterization of the Surface Composition of Ruthenium Nanoparticles in Equilibrium with Syngas / L. Cusinato, L.M. Martínez-Prieto, B. Chaudret, I. del Rosal, R. Poteau // *Nanoscal*. 2016. Vol. 8. P. 10974-10992.

133. Schulz H. Confinements on growth sites of Fischer-Tropsch synthesis, manifesting in hydrocarbon-chain branching – Nature of growth site and growth-reaction // *Applied Catalysis A: General*. 2020. Vol. 602. P. 117695-117704.

134. Carbon-Carbon bond formation during Fe catalyzed Fischer-Tropsch synthesis / B. Shi, Y. Liao, Z.J. Callihan, B.T. Shoopman, M. Luo // *Applied Catalysis A: General*. 2020. Vol. 602. P. 117607-117624.

135. Recent advances in the investigation of nanoeffects of Fischer-Tropsch catalysts / W. Chen, T. Lin, Y. Dai, Y. An, F. Yu, L. Zhong, S. Li, Y. Sun // *Catalysis Today*. 2018. Vol. 311. P. 8-22.

136. Shi B. Alkylidene Mechanism for the Fischer-Tropsch Synthesis // *J Thermodyn Catal*. 2013. Vol. 5. Is. 1. DOI:10.4172/2157-7544.1000e125

137. Chain Propagation Mechanism of Fischer–Tropsch Synthesis: Experimental Evidence by Aldehyde, Alcohol and Alkene Addition / L. Zhou, J. Gao, X. Hao, Y. Yang, Y. Li // *Reactions*. 2021. Vol. 2. P. 161–174.

138. A multi-scale model for the Fischer-Tropsch synthesis in a wall-cooled packed bed reactor / V. Chandra, D. Vogels, E.A.J.F. Peters, J.A.M. Kuipers // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 410. P. 128245- 128263.

139. Fluidized bed processes and catalyst systems for Fischer-Tropsch conversion / T. Marker, J. Wangerow, P. J. Ortiz-toral, M. Linck // *Focus on Catalysts*. 2021. Vol. 2021. Is. 10. P. 7.

140. Asiaee A., Benjamin K.M. A density functional theory based elementary reaction mechanism for early steps of Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalyst. 2. Microkinetic modeling of liquid-phase vs. gaseous-phase process // *Molecular Catalysis*. 2017. Vol. 436. P. 210–217.

141. Roe D.P., Xu R., Roberts C.B. Influence of a Carbon Nanotube Support and Supercritical Fluid Reaction Medium on Fe-catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis // *Applied Catalysis A: General*. 2017. Vol. 543. P. 141-149.
142. Regalbuto J. R. *Catalyst Preparation, Science and Engineering*. // CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton. FL. - 2007. – 210 p.
143. Tengco J. M. M. *Synthesis of Well Dispersed Supported Metal Catalysts by Strong Electrostatic Adsorption and Electroless Deposition* // Ph.D. Dissertation. University of South Carolina. SC. United States. - 2016. – 120 p.
144. Louis C. *Catalyst Preparation: Science and Engineering* // CRC Press: Boca Raton. - 2006. – 474 p.
145. Diao W. *Preparation and Characterization of Pt-Ru Bimetallic Catalysts Using Electroless Deposition Methods and Mechanistic Study of Re and Cs Promoters for Ag-Based, High Selectivity Ethylene Oxide Catalysts* // Ph.D. Dissertation. University of South Carolina. SC. United States. - 2015. – 114 p.
146. Liquid-phase reductive deposition as a novel nanoparticle synthesis method and its application to supported noble metal catalyst preparation / Y. Sunagawa, K. Yamamoto, H. Takahashi, A. Muramatsu // *Catal. Today*. 2008. Vol. 132. Is. 1–4. P.81–87.
147. Reducing-Agent-Free Instant Synthesis of Carbon-Supported Pd Catalysts in a Green Leidenfrost Droplet Reactor and Catalytic Activity in Formic Acid Dehydrogenation / D.-W. Lee, M.-H. Jin., Y.-J. Lee, J.-H. Park, C.-B. Lee, J.-S. Park // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. Is. 26474. P.1–9.
148. Liu H. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell / H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 155. Is. 2. P. 95–110.
149. De Jong K.P. *Synthesis of Solid Catalysts* // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Netherland. - 2009. – 402 p.
150. Reedijk J., Poeppelmeier K. R. *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications* // Elsevier Inc. 2013. 7196 p.

151. Brunelle J. P. Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides // *Pure Appl. Chem.* 1978. Vol. 50. Is. 9–10. P. 1211–1229.
152. Heise M. S., Schwarz J. A. Preparation of metal distributions within catalyst supports. I. Effect of Ph on catalytic metal profiles // *J. Colloid Interface Sci.* 1985. Vol. 107. Is. 1. P. 237–243.
153. Charge-Enhanced Dry Impregnation: A Simple Way to Improve the Preparation of Supported Metal Catalysts / X. Zhu, H.-R. Cho, M. Pasupong, J. R. Regalbuto // *ACS Catal.* 2013. Vol. 3. Is. 4. P. 625–630.
154. Watkins J.J., McCarthy Th.J. Polymer/Metal nanocomposite synthesis in supercritical CO₂ // *Chemistry of Materials.* 1995. Vol. 7. Is. 11. P. 1991–1994.
155. Cansell F., Aymonier C. Design of functional nanostructured materials using supercritical fluids // *Journal of Supercritical Fluids.* 2009. Vol. 47. P. 508–516.
156. Türk M. Particle Formation with Supercritical Fluids // Elsevier, Amsterdam. Netherlands. 2014. 152 p.
157. Deposition of Pd into mesoporous silica SBA-15 using supercritical carbon dioxide / J. Morère, M.J. Tenorio, M.J. Torralvo, C. Pando, J.A.R. Renuncio, A. Cabanas // *Journal of Supercritical Fluids.* 2011. Vol. 56. P. 213–222.
158. Erkey C. Supercritical Fluids & Organometallic Compounds // Elsevier. Amsterdam. Netherlands. 2011. 248 p.
159. Continuous synthesis of metal nanoparticles in supercritical methanol / H. Choi, B. Veriansyah, J. Kim, J.-D. Kim, J.W. Kang // *Journal of Supercritical Fluids.* 2010. Vol. 52. Is. 3. P. 285–291.
160. Chen Q.S., Prasad V., Hu W.R. Modeling of ammonothermal growth of nitrides // *Journal of Crystal Growth.* 2003. Vol. 258. P. 181–187.
161. Growth of single crystal silicon nanowires in supercritical solution from tethered gold particles on a silicon substrate/ X.M. Lu, T. Hanrath, K. P. Johnston, B. A. Korgel // *Nano Letters.* 2003. Vol. 3. P. 93–99.
162. Photosensitive 2,5-distyrylpyrazine particles produced from rapid expansion of supercritical solutions / D. Pestov, N. Levit, R. Kessick, G. Tepper // *Polymer.* 2003. Vol. 44. P. 3177-3183.

163. Byrappa K., Ohara S., Adschiri T. Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology – towards biomedical applications // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2008. Vol. 60. P. 299–327.

164. Jung J., Perrut M. Review Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey // *Journal of Supercritical Fluids*. 2001. Vol. 20. P. 179–219.

165. Sun Y.-P., Rollins H. W., Guduru R. Preparations of Nickel, Cobalt, and Iron Nanoparticles through the Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solutions (RESS) and Chemical Reduction // *Chem. Mater.* 1999 Vol. 11. P. 7-9.

166. Towards an in vivo biologically inspired nanofactory / P.R. Leduc, M.S. Wong, P.M. Ferreira, R.E. Groff, K. Haslinger, M.P. Koonce, W.Y. Lee, J.C. Love, J.A. McCammon, N.A. Monteiro-Riviere, V.M. Rotello, G.W. Rubloff, R. Westervelt, M. Yoda// *Nature Nanotechnol.* 2007. Vol. 2. Is. 1. P. 3–7.

167. Phospholipid-stabilized nanoparticles of cyclosporine-A by rapid expansion from supercritical to aqueous solution / T. Young, G. Pace, K.P. Johnston, A. Mishra // *AAPS Pharm. Sci. Tech.* 2003. Vol. 5. Is. 1. P. 70-85.

168. Hakuta Yu., Hayashi H., Arai K. Fine particle formation using supercritical fluids // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2003. Vol. 7. P.341–351.

169. Chattopadhyay P., Gupta R.B. Production of griseofulvin nanoparticles using supercritical CO₂ anti-solvent with enhanced mass transfer // *Int. J. Pharm.* 2001. Vol. 228. P. 19–23.

170. Bleich J., Muller B.W., Wabmus W. Aerosol solvent extraction system: a new microparticle production technique // *Int. J. Pharm.* 1993. Vol. 97. P. 111–117.

171. Encapsulation of lysozyme in a biodegradable polymer by precipitation with a vapor-overliquid antisolvent / T.J. Young, K.P. Johnston, K. Mishima, H. Tanaka // *J. Pharm. Sci.* 1999. Vol. 88. P. 640–650.

172. Jung J., Perrut M., Particle design using supercritical fluids: literature and patent survey // *J. Supercrit. Fluids*. 2001. Vol. 20. P.179–219.

173. Zhang Y., Erkey C. Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: a review // *Journal of Supercritical Fluids*. 2006. Vol. 38. P. 252–267.
174. Nadimpalli N.K.V. Bandyopadhyaya R., Runkana V. Thermodynamic analysis of hydrothermal synthesis of nanoparticles // *Fluid Phase Equilibria*. 2018. Vol. 456. P. 33-45.
175. Hayashi H., Hakuta Y. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water // *Materials*. 2010. Vol. 3. Is. 7. P. 3794-3817.
176. Reaction engineering: the supercritical water hydrothermal synthesis of nanoparticles / E. Lester, P. Blood, J. Denyer, D. Giddings, B. Azzopardi, M. Poliakoff // *Journal of Supercritical Fluids*. 2006. Vol. 37. P. 209-214.
177. Luth W.C., Jahns R.H., Frank T.O. The granite system at pressures of 4 to 10 kilobars // *J. Geophys. Res.* 1964. Vol. 69. P. 759–773.
178. Fenn P.M. Nucleation and growth of alkali feldspars from hydrous melts // *Can. Miner.* 1977. Vol. 15. P. 135–161.
179. Larichev Yu.V., Tuzikov F.V. Advances in small-angle X-ray scattering for the study of supported catalysts // *J. Appl. Cryst.* 2013. Vol. 46. Is. 3. P. 752-757.
180. ATSAS 2.1, a program package for small-angle scattering data analysis / P.V. Konarev, M.V. Petoukhov, V.V. Volkov, D.I. Svergun // *J. Appl. Cryst.* 2006. Vol. 39. P. 277-286.
181. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg // Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. 1979. 261 p.
182. Ancheyta J., Rana M.S., Furimsky E. Hydroprocessing of heavy oil fractions // *Catal. Today*. 2005. Vol. 109. Is. 1-4. P. 1-2.
183. Hydrotreating of Maya Crude Oil: II. Generalized Relationship between Hydrogenolysis and HDAs / M.S. Rana, J. Ancheyta, S.K. Maity, P. Rayo // *Pet. Sci. Technol.* 2007. Vol. 25. P. 201–213.

184. Türka M., Erkey C. Synthesis of supported nanoparticles in supercritical fluids by supercritical fluid reactive deposition: Current state, further perspectives and needs // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2018. Vol. 134. P. 176–183.

185. Adschiri T., Akira Y. Supercritical fluids for nanotechnology // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2018. Vol. 134. P. 167–175.

186. Hydrothermal Improvement For 3R-CuFeO₂ Delafossite Growth by Control of Mineralizer and Reaction Atmosphere / M. Roble, S. Rojas, R. Wheatley, S. Wallentowitz, A. Cabrera, D. Diaz-Droguett // *J. Solid State Chem*. 2019. Vol. 271. P. 314–325.

187. Mineralizer effect on facet-controllable hydrothermal crystallization of perovskite structure YbFeO₃ crystals / J. Zhang, K. Huang, L. Yuan, S. Feng // *CrystEngComm*. 2018. Vol. 20. P. 470–476.

188. Transformation of Indonesian Natural Zeolite into Analcime Phase under Hydrothermal Condition / W. Lestari, D. Hasanah, R. Putra, R. Mukti, K. Nugrahaningtyas // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*; IOP Publishing: Bristol. UK. 2018. P. 12068-12085.

189. Mechanism studies of hydrothermal cold sintering of zinc oxide at near room temperature / X. Kang, R. Floyd, S. Lowum, M. Cabral, E. Dickey, J.P. Maria // *J. Am. Ceram. Soc*. 2018. Vol. 102. Is. 8. P. 4459-4469.

190. A Study of the Fischer–Tropsch Synthesis in a Batch Reactor: Rate, Phase of Water, and Catalyst Oxidation / X. Lu, X. Zhu, C.M. Masuku, D. Hildebrandt, D. Glasser // *Energy Fuels*. 2017. Vol. 31. Is. 7. P. 7405–7412.

191. A comprehensive study of kinetics mechanism of Fischer-Tropsch synthesis over cobalt-based catalyst / N. Moazami, M. L. Wyszynski, K. Rahbar, A. Tsolakis, H. Mahmoudi // *Chemical Engineering Science*. 2017. Vol. 171. P. 32–60.

192. Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: current mechanism and futuristic needs // *Fuel Processing Technology*. 2001. Vol. 71. P. 157–166.

192. Alumina-supported cobalt-molybdenum catalyst for slurry phase Fischer–Tropsch synthesis / C.G. Cooper, T-H. Nguyen, Y-J. Lee, K. M. Hardiman, T. Safinski, F. P. Lucien, A. A. Adesina // *Catalysis Today*. 2008. Vol. 131. P. 255-261.

193. Fischer-Tropsch synthesis on a model Co/SiO₂ catalyst / Z. Yan, Z. Wang, D. B. Bukur, D. Goodman // *J. of Catalysis*. 2009. Vol. 268. P. 196–200.
194. Баренбаум А.А. Изучение условий образования нефти с использованием теоретической модели Андерсона-Шульца-Флори // *Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН»*. 2007. №1(25). URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/hydroterm-24.pdf
195. Л.С. Глебов, Клигер Г.А. Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера-Тропша // *Успехи химии*. 1994. Т. 63. № 2. С. 192-202.
196. Mirzaei A.A., Vahid S., Feyzi M. Fischer-Tropsch Synthesis over Iron Manganese Catalysts: Effect of Preparation and Operating Conditions on Catalyst Performance / *Advances in Physical Chemistry*. 2009. Vol. 2009. <https://doi.org/10.1155/2009/151489>
197. Support mesoporosity: a tool for better control of catalytic behavior of cobalt supported Fischer-Tropsch catalysts / A. Griboval-Constant, A.Y. Khodakov, R. Bechara, V.L. Zholobenko // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2002. Vol. 144. P. 609–616.
198. Effect of reaction conditions on the catalytic performance of Fe-Mn catalyst for Fischer-Tropsch synthesis / Y. Liu, B.-T. Teng, X.-H. Guo, Y. Li, J. Chang, L. Tian, X. Hao, Y. Wang, H.-W. Xiang, Y.-Y. Xu, Y.-W. Li // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. Vol. 272. Is. 1–2. P. 182-190.
199. Van der Laan G.P., Beenackers A.A.C.M. Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: a literature review // *Catalysis Reviews*. 1999. Vol. 41, Is. 3-4. P. 255–318.
200. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution / M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodrigues-Reinoso, J. Rouquerol, K.W. Sing // *Pure Appl. Chem*. 2015. Vol. 87. Is. 9-10. P. 1051-1069.

201. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds / Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S. // Surface and interface analysis. 2004. Vol. 36. P. 1564-1574.

202. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database 20, Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012) [Электронный ресурс] / Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, and Cedric J. Powell // URL: <https://srdata.nist.gov/xps/>

203. FTIR Study of CO Interaction with Ru/TiO₂ Catalysts /K. Hadjiivanov, J.-C. Lavalley, J. Lamotte, F. Maug'е, J. Saint-Just, and M. Che // JOURNAL OF CATALYSIS. 1998. Vol. 176. P. 415–425.

204. McQuire M. W., Rochester C. H. In situ FTIR study of CO/H₂ reactions over Ru/SiO₂ at high pressure and temperature // Journal of Catalysis. 1993. Vol. 141. P. 355-367.

205. EXAFS and IR Study of the CO-Adsorption-Induced Morphology Change in Ru Catalysts / T. Mizushima, K. Tohji, Y. Udagawa, A. Ueno // J. Am. Chem. SOC. 1990. Vol. 112. P. 7887-7893.

206. Харланов А.Н., Панкина Г.В., Лунин В.В. Физико-химические свойства промотированных калием Fe-содержащих катализаторов гидрирования СО на алюмомагниевого шпинелях: ИК-спектроскопия // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 12. С. 1780-1789.

207. Johnston C., Jorgensen N., Rochester C. H. Volumetric and Infrared Studies of Carbon Monoxide Adsorption on Silica-supported Iron Catalysts characterised by Thermogravimetric Analysis and X-Ray Diffraction // J. Chem. SOC., Faraday Trans. I. 1988. Vol. 84. Is. 1. P. 309-319.

208. Zhao P. High coverage adsorption and co-adsorption of CO and H₂ on Ru(0001) from DFT and thermodynamics / P. Zhao, Y. He, D.-B. Cao, X. Wen, H. Xiang, Y.-W. Li, J. Wang, H. Jiao // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 17. – P. 19446-19456.

209. Ciobica I.M., Kleyn A.W., Van Santen R.A. Adsorption and Coadsorption of CO and H on Ruthenium Surfaces // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107. – P. 164-172.
210. Weststrate C.J., Garcia Rodriguez D., Sharma D., Niemantsverdriet J.W. Structure-dependent adsorption and desorption of hydrogen on FCC and HCP cobalt surfaces // *Journal of Catalysis.* – 2022. – Vol. 405. – P. 303-312.
211. Xue P. Density Functional Theory Study on the Interaction of CO with the Fe₃O₄(001) Surface / P. Xue, Z. Fu, X. Chu, Y. Zhang, Z. Yang // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – Vol. 317. – P. 752-759.
212. Ferstl P. Adsorption and Activation of CO on Co₃O₄(111) Thin Films / P. Ferstl, S. Mehl, M.A. Arman, M. Schuler et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – P. 16688-16699.
213. Zhou L. Chain Propagation Mechanism of Fischer–Tropsch Synthesis: Experimental Evidence by Aldehyde, Alcohol and Alkene Addition / L. Zhou, J. Gao, X. Hao, Y. Yang, Y. Li // *Reactions.* – 2021. – Vol. 2. – P. 161–174.
214. Hanlon R.T., Satterfield C.N. Reactions of selected 1-olefins and ethanol added during the Fischer-Tropsch synthesis // *Energy Fuels.* – 1988. – Vol. 2. – P. 196–204.
215. Shi B., Davis B.H. Fischer–Tropsch Synthesis: Evidence for Chain Initiation by Ethene and Ethanol for an Iron Catalyst // *Top. Catal.* – 2003. – Vol. 26. – P. 157–161.
216. Gnanamani M.K. Fischer–Tropsch synthesis: Deuterium labeled ethanol tracer studies on iron catalysts / M.K. Gnanamani, R.A. Keogh, W.D. Shafer, B. Shi, B.H. Davis // *Appl. Catal. A.* – 2010. – Vol. 385. – P. 46–51.
217. Лapidус А. Л., Крылова А. Ю. О механизме образования жидких углеводородов из CO и H₂ на кобальтовых катализаторах // *Российский химический журнал.* 2000. Т. 44. № 1. С. 43-56.
218. Henrici-Olive G., Olive S. The Fischer–Tropsch synthesis: molecular weight distribution of primary products and reaction mechanism // *Angew. Chem.* 1976. Vol. 15. Is. 3. P. 136 - 141.

219. CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis / M. Ojeda, R. Nabar, A.U. Nilekar, A. Ishikawa, M. Mavrikakis, E. Iglesia // *Journal of Catalysis*. 2010. Vol. 272. P. 287–297.

220. A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation / H. Mahmoudi, M. Mahmoudi, O. Doustdar, H. Jahangiri, A. Tsolakis, S. Gu, M. Lech Wyszynski, // *Biofuels Eng.* 2017. Vol. 2. P. 11–31.