

**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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Тверь – 2022

Работа выполнена на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации
ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Степачёва Антонина Анатольевна,
доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации
ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический
университет»

Официальные оппоненты: доктор химических наук, член-корреспондент РАН
Максимов Антон Львович,
директор ФГБУН "Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук

доктор химических наук
Мартьянов Олег Николаевич,
заместитель директора по научной работе ФГБУН
«Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Самарский государственный технический университет"

Защита состоится 17 ноября 2022 года в _____ на заседании диссертационного совета
РХТУ.2.6.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И.
Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте
https://www.muotr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.01
к.х.н.



М.С. Воронов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, Р.С. 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 C₅-C₁₁ 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 металлосодержащих 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 (MMC-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 статьи 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).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены цель, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

В **первой главе** обобщены имеющиеся в литературе данные по подходам к СФТ, рассмотрены основные механизмы процессов, протекающих на гетерогенных катализаторах, охарактеризованы закономерности гидрирования оксида углерода (II) в жидкой фазе, проанализированы данные по влиянию природы, типа и состава катализаторов на процесс образования углеводородов из синтез-газа, рассмотрены основные подходы к синтезу катализаторов с использованием суб- и сверхкритических жидкостей.

Во **второй главе** приведены методики синтеза гетерогенных моно- и биметаллических катализаторов путем осаждения солей-предшественников металлов на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола в среде субкритической воды (СПС-СВ). Описаны установки для синтеза катализаторов, проведения экспериментов по жидкофазному СФТ в присутствии синтезированных катализаторов, приведены характеристики использованных реактивов и материалов, методики проведения экспериментов, а также хроматографического анализа газовой фазы, и хроматомасс-спектрометрического анализа газовой и жидкой фазы реакционной смеси. Описаны физические и физико-химические методы исследования катализаторов: РФЭС, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция азота, ИК-Фурье спектроскопия, ИК спектроскопия диффузного отражения адсорбции CO, ТГА, ММУРР, РФА, хемосорбции CO и H₂.

В **третьей главе** проведен подбор условий синтеза катализаторов в субкритической воде; изучены закономерности жидкофазного СФТ в присутствии разработанного Ru-Fe-содержащего катализатора, нанесенного на сверхсшитый полистирол (СПС); определены оптимальные условия проведения процесса; представлены результаты физико-химических исследований катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ; предложена математическая модель кинетики процесса и гипотеза о механизме протекания процесса СФТ на поверхности катализаторов, синтезированных в субкритической воде.

Подбор условий синтеза катализаторов.

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 на примере железосодержащей каталитической системы. Для выбора условий синтеза катализаторов были проведены серии опытов по обработке полимерного носителя водой в диапазоне температур от 150 до 250 °С при давлении водорода 4,0-8,0 МПа в течение 15 минут.

Выбор оптимальной температуры и давления для синтеза катализатора проводился на основании сравнения соотношения мезо- и микропор. Для СПС, обработанного при 200 °С и давлении водорода 6,0 МПа, было отмечено увеличение площади поверхности мезопор, которые облегчают диффузию крупных молекул, по сравнению с исходным полимером. Дальнейшее увеличение температуры и/или давления синтеза нецелесообразно, так как не

приводит к значительным изменениям пористости носителя. Исследование образцов полимера, обработанного в условиях синтеза, методами ТГА и ИК-спектроскопии показало, что СПС остается стабильным и не разрушается при синтезе катализаторов.

Для выбора оптимального времени контакта была проведена серия опытов по осаждению расчетного количества железа (10 масс. %) на СПС в субкритической воде при температуре 200 °С и давлении водорода 6,0 МПа. Увеличение времени синтеза с 5 до 15 минут позволяет более полно осадить железо на полимерный носитель (содержание железа в катализаторе увеличивается от 9,75 до 9,96 масс. %). При дальнейшем увеличении продолжительности контакта раствор прекурсора-носитель концентрация металла остается практически неизменной, однако, может приводить к увеличению размера получаемых частиц за счет созревания Освальда.

Для исследования влияния соли-предшественника на степень осаждения металла проведена серия опытов по синтезу катализаторов в среде субкритической воды при температуре 200 °С и давлении водорода 6,0 МПа в течение 15 минут. При использовании в качестве прекурсора металла хлорида железа (III) количество осажденного железа значительно меньше, чем при использовании нитрата железа (III) (8,78 и 9,96 масс. % соответственно). При этом содержание металла на поверхности по данным РФЭС для этих солей оказалось близким по значению. Использование в качестве прекурсора металла нитрата железа (III) более предпочтительно по сравнению с хлоридом железа (III) при синтезе катализатора в субкритической воде.

В работе в качестве минерализатора для увеличения растворимости в процессе роста кристалла использовался гидрокарбонат натрия. Его влияние на процесс синтеза катализаторов оценивалось по степени осаждения железа. Присутствие гидрокарбоната натрия увеличивает полноту осаждения металла (от 6,28 до 9,96 масс. %) за счет сдвига рН в щелочную сторону и облегчения гидролиза соли-предшественника. Использование минерализатора в количестве 0,0067 г/мл раствора позволяет получить катализатор с содержанием металла 9,96 масс. % при расчетном содержании 10,00 масс. %.

При выбранных условиях (температура - 200 °С, давление водорода – 6,0 МПа, время – 15 минут, концентрация минерализатора – гидрокарбоната натрия – 0,0067 г/мл) были синтезированы образцы моно- и биметаллических катализаторов (Таблица 1).

Известно, что частицы некоторых металлов (в частности, железа) склонны к агломерации в процессе синтеза, восстановления и использования катализаторов. Для предотвращения этого процесса используют структурные промоторы, одними из которых являются металлы VIII группы. Рутений, добавленный к переходным металлам, помимо каталитического действия может выступать в качестве структурного промотора. С целью определения влияния добавления Ru к железосодержащему катализатору были проведены исследования по оценке размера частиц металлсодержащей фазы методом ММУРР. В случае монометаллического катализатора 2%Fe-СПС-СВ наблюдалось широкое распределение частиц активной фазы по размерам, сопровождающееся формированием агломератов металлсодержащей фазы со средним размером частиц 20-40 нм. Добавление в эту систему 1% Ru по массе приводило к

Таблица 1 – Катализаторы, 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)

резкому уменьшению размеров частиц до 4-5 нм. При увеличении концентрации железа в биметаллическом катализаторе эффект диспергации был выражен не так ярко, но было отмечено формирование более мелких частиц в сравнении с монометаллической системой.

Результаты кинетических исследований.

Были проведены эксперименты, направленные на изучение конверсии СО и водорода, а также состава продуктов жидкофазного СФТ в присутствии каталитических систем, синтезированных в субкритической воде. Тестирование катализаторов проводилось при следующих условиях: температура процесса – 200 °С, давление синтез-газа – 2,0 МПа, растворитель – н-додекан, скорость перемешивания – 750 об/мин, состав синтез-газа – СО:Н₂ = 1:4 (об.), соотношения СО-металл поддерживалось постоянным. Полученные кинетические кривые расходования реагентов (Рисунок 1) характеризуются участком резкого торможения расходования реагентов при достижении 15% ~ 30% конверсии СО, что может быть связано как с потерей катализатором активности, так и с ингибированием активных центров участниками реакции.

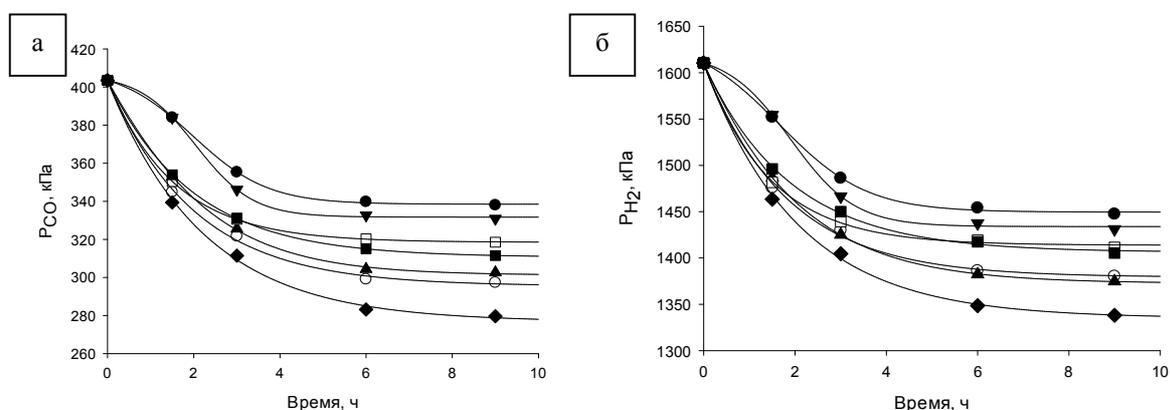


Рисунок 1 – Кинетические кривые расходования СО (а) и водорода (б):

- - 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

Для определения возможной причины «остановки» процесса были проведены эксперименты по повторному использованию моно- и биметаллических рутенийсодержащих катализаторов, а также эксперименты при обработке катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ водяным паром (предполагая, что вода является ингибитором) в течение 5, 15 и 30 минут (Рисунок 2). При повторном использовании каталитических систем потеря их активности не наблюдалась. Было показано, что торможение процесса связано в первую очередь с действием воды на катализаторы. Обработка 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ водяным паром приводила к снижению максимально достигаемой конверсии, практически не изменяя вид начального участка кинетических кривых (Рисунок 2). После сушки катализатора под вакуумом его активность восстанавливалась, что позволило предположить обратимое ингибирование активных центров катализатора молекулами адсорбированной в порах полимерного носителя воды за счет их изоляции.

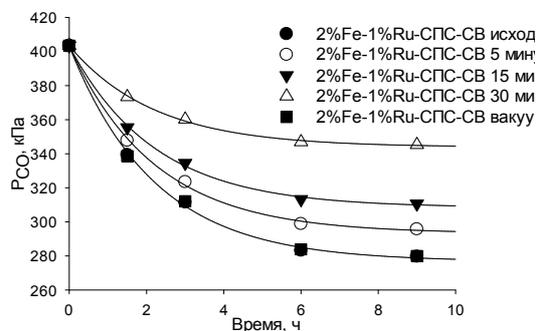


Рисунок 2 – Кинетические кривые расходования СО в присутствии 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ, обработанного водяным паром

Активность катализаторов и величина максимальной конверсии CO увеличивается в ряду $10\%Ni\text{-СПС-СВ} < 10\%Co\text{-СПС-СВ} < 2\%Co\text{-}1\%Ru\text{-СПС-СВ} < 2\%Ni\text{-}1\%Ru\text{-СПС-СВ} < 10\%Fe\text{-СПС-СВ} < 1\%Ru\text{-СПС-СВ} < 2\%Fe\text{-}1\%Ru\text{-СПС-СВ}$. В присутствии $2\%Fe\text{-}1\%Ru\text{-СПС-СВ}$ наблюдается наибольшая суммарная селективность к образованию углеводородов $C_5\text{-}C_{11}$ при максимальной конверсии CO 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).

В присутствии системы $2\%Fe\text{-}1\%Ru\text{-СПС-СВ}$ были проведены исследования по установлению общих закономерностей процесса жидкофазного СФТ. Эксперименты проводились в кинетическом режиме при скорости перемешивания 750 оборотов мешалки в минуту и размере гранул катализатора 75 мкм в н-додекане при варьировании массы катализатора (0,0500 – 0,2000 г), температуры (150 – 250 °С), общего давления синтез-газа (0,5 – 4,0 МПа), и состава синтез-газа – CO:H₂ (об.) (1:1 – 1:4). Обработка полученных кинетических кривых расходования CO и H₂ проводилась с использованием метода линейной трансформации кривых. Коэффициент трансформации служил показателем начальной скорости процесса. Данные по порядкам основной реакции по реагентам и катализатору, а также значения кажущихся энергий активации были получены на основании анализа влияния условий проведения процесса жидкофазного СФТ на коэффициент трансформации. Было показано, что порядок процесса по катализатору равен 1, частные порядки реакции составили для CO – 1, для H₂ – 0,5. Рассчитанные значения кажущейся энергии активации для расходования реагентов и образования $C_1\text{-}C_4$ и $C_5\text{-}C_{11}$ алканов, которые составили 36,3, 34,5 и 38,4 кДж/моль соответственно.

Условия проведения процесса СФТ оказывают значительное влияние на селективность образуемых продуктов (Таблица 2). Так увеличение массы катализатора на объем реакционной смеси приводит к росту доли легких углеводородов в продуктах, что может быть связано с увеличением количества свободных активных центров, на которых адсорбируется водород, и ускорению процессов гидрирования/гидрогенолиза продуктов. Изменение температуры процесса приводит к изменению соотношения скоростей отдельных стадий образования продуктов. Так, при повышении температуры от 150 до 200 °С снижается содержание оксигенатов $C_2\text{-}C_4$ и C_5 и C_6 олефинов в реакционной смеси, а количество образовавшихся низкомолекулярных алканов изменяется незначительно. Рост температуры от 200 до 250 °С приводит к значительному увеличению содержания $C_1\text{-}C_4$ алканов, что согласуется с полученными значениями кажущейся энергии активации для насыщенных продуктов (см. выше). Повышение общего давления синтез-газа в системе от 0,5 до 4,0 МПа привело к снижению селективности по газообразным углеводородам с 6,6 до 0,7 мольн. % (Таблица 2) и сдвигу селективности к образованию продуктов с большим числом углеродных атомов в молекуле (в частности, $C_7\text{-}C_9$). При этом значительно сокращается содержание $C_5\text{-}C_6$ олефинов и кислородных соединений. Увеличение содержания водорода в синтез-газе, в отличие от газофазного СФТ, приводило к росту селективности к образованию жидких алканов. Основываясь на данных по влиянию условий жидкофазного СФТ на селективность по $C_5\text{-}C_{11}$ алканам были выбраны следующие параметры: температура - 200 °С, общее давление синтез-газа – 2,0 МПа, соотношение CO:катализатор – 252 моль CO/моль Me, соотношение CO:H₂ – 1:4.

Таблица 2 – Селективности по группам продуктов синтеза Фишера-Тропша при варьировании условий в присутствии катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ

	Конверсия СО, мольн. %	Селективность, мольн. %			
		C ₁ -C ₄	C ₅ -C ₁₁	Оксигенаты C ₂ -C ₄	Олефины C ₅ -C ₆
Масса катализатора, г					
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
Температура, °С					
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
Общее давление, МПа					
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
Соотношение СО : Н ₂					
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

Для выбранной каталитической системы (x%Fe-1%Ru-СПС-СВ) изучено влияние концентрации железа в катализаторе на процесс жидкофазного СФТ. 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. Изменение концентрации железа в катализаторах влияет на активность и распределение продуктов реакции. Для катализаторов с содержанием железа 2 и 3 масс. % отмечена самая высокая активность в превращении СО. При этом увеличение концентрации железа приводит к росту селективности по отношению к кислородсодержащим продуктам, а также легким углеводородам.

Для оценки влияния метода синтеза катализаторов были проведены эксперименты по исследованию процесса жидкофазного СФТ в присутствии железо-рутение-содержащих катализаторов 2%Fe-1%Ru-СПС, полученного методом пропитки по влагоемкости, и 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ, синтезированного в среде субкритической воды. Катализатор, синтезированный методом пропитки, проявляет более высокую активность в процессе конверсии СО и Н₂ по сравнению с катализатором аналогичного состава, полученного с использованием субкритической воды. При этом, в присутствии катализатора, полученного методом пропитки, наблюдается образование большего количества оксигенатов (1,3 мольн. %) по сравнению с 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ, а селективность к алканам C₅-C₁₁ составила 92,8 мольн. %. Более высокая активность катализатора, синтезированного методом пропитки, связана с большей концентрацией металлов на внешней поверхности носителя. Несмотря на большую активность, катализатор, синтезированный методом пропитки, в отличие от

2%Fe-1%Ru-СПС-СВ, теряет свою активность при повторном использовании. Потеря активности во втором цикле для катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС составила почти 50 %, что связано с вымыванием каталитически активной фазы с поверхности носителя (около 30 % после первого использования). Катализатор 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ сохраняет свою активность без снижения селективности к алканам C_5 - C_{11} в течение минимум 10 повторных циклов, при этом не наблюдается потери активного металла.

Результаты физико-химического анализа рутений-железосодержащих катализаторов.

Для лучшего понимания процессов, протекающих на поверхности катализатора, было проведено исследование структуры и состава рутений-железосодержащих систем, синтезированных в субкритической воде. Полученные катализаторы представляют собой микро-мезопористые образцы с преобладанием пор с диаметром менее 10 нм и наличием пор с диаметром 20-80 нм (см. раздел Подбор условий синтеза катализаторов). Отмечено более высокое значение удельной площади поверхности биметаллического катализатора ($1092 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с монометаллическими образцами ($948 \text{ м}^2/\text{г}$), что связано с уменьшением размеров частиц активной фазы. При этом содержание осажденного металла (по данным РФА) близко к расчетным (0,99 и 1,98 масс. % для Ru и Fe соответственно).

Необходимо отметить, что использование катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ в процессе жидкофазного СФТ не приводит к вымыванию активной фазы, а также агрегации частиц. После использования в процессе СФТ наблюдается небольшое снижение удельной площади поверхности, а также снижение концентрации элементов Fe и Ru на поверхности по данным РФЭС (с 1,65 до 0,65 ат. % для Fe и с 0,72 до 0,31 ат. % для Ru), что связано с присутствием адсорбированных молекул углеводородных продуктов и растворителя.

В соответствии с данными ПЭМ и ММУРР отмечено, что совместное осаждение солей железа и рутения приводит к формированию равномерно распределенных металлсодержащих частиц на поверхности сверхсшитого полистирола и уменьшению их размеров по сравнению с монометаллическими образцами от 12 до 4,7 нм. По данным элементного картирования отмечено формирование однородной смеси рутений- и железосодержащих частиц на поверхности носителя (Рисунок 3).

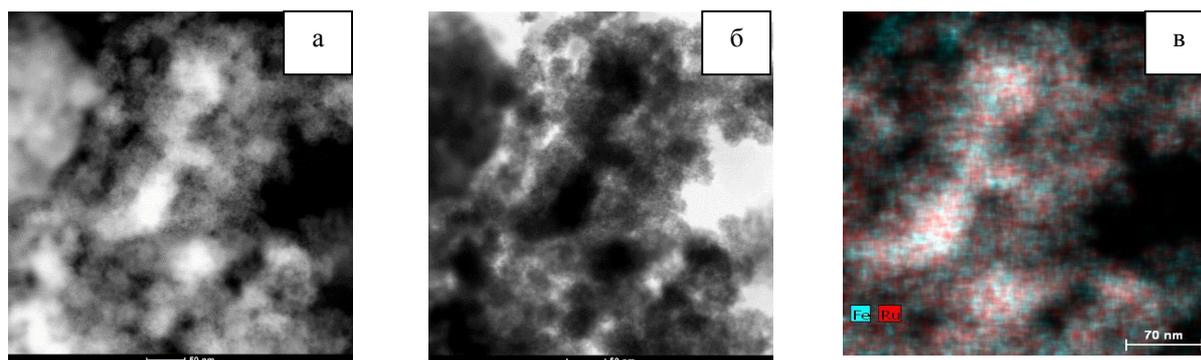


Рисунок 3 – Темнопольное (а) и светлопольное (б) изображения и элементное картирование (в) образца 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ

Анализ РФЭ спектров высокого разрешения и данные математического моделирования подуровня Fe $2p$ и Ru $3d$ показывают, что в образцах катализаторов железосодержащая фаза представлена в виде Fe_3O_4 , рутенийсодержащая фаза представлена RuO_2 , $Ru(OH)_3$, а также металлическим Ru. Следует отметить, что на поверхности образца катализатора после однократного использования в жидкофазном СФТ содержание металлического рутения увеличивается в 2 раза по сравнению с исходным, что связано с восстановлением оксида рутения участниками реакции в ходе процесса.

Для определения природы адсорбционных центров и характера адсорбции реагентов были проведены исследования образцов катализаторов методами инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбции CO (DRIFT-CO) и хемосорбции CO и H₂. На DRIFT-CO спектрах образцов совместно осаждённых катализаторов наблюдаются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям молекул CO, адсорбированным на катионах Ru⁴⁺ (2134 и 2108 см⁻¹) и Fe²⁺ (2145 см⁻¹), в виде трикарбониллов, а также полоса поглощения при 2166 см⁻¹, принадлежащая валентным колебаниям CO, адсорбированным на катионах Fe²⁺ в недиссоциированной форме.

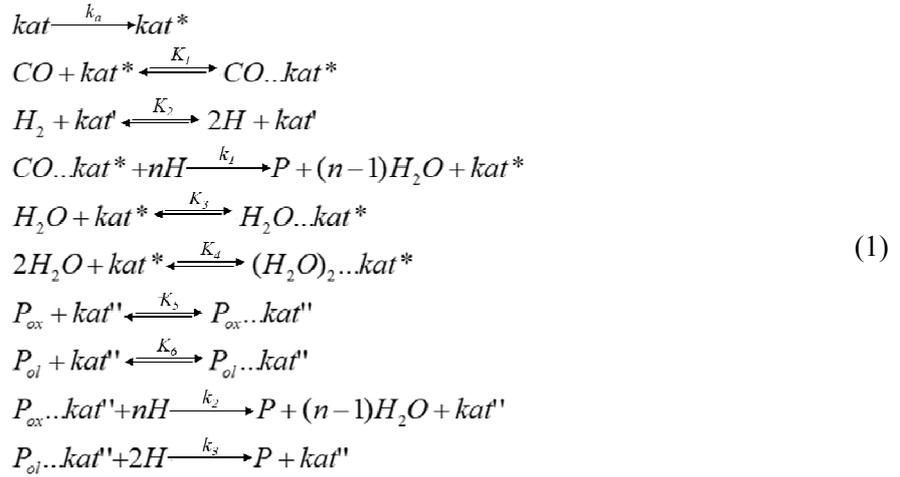
Согласно данным по исследованию катализаторов методом хемосорбции CO и H₂ для образцов наблюдается наличие максимума сорбции CO в диапазоне 100-110 °С и максимума сорбции H₂ в диапазоне 90-100 °С с растянутым плечом в области более высоких температур. Полученные десорбционные кривые относятся к формам CO и H₂, слабо связанным с катионами металлосодержащей фазы, как для моно- так и для биметаллических катализаторов. Обнаружено, что CO сорбируется на поверхности катализаторов в большей степени по сравнению с водородом (39,64 и 0,09 ммоль/г соответственно для 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ), что способствует образованию длинноцепочечных углеводородов в СФТ. Полученные данные по хемосорбции свидетельствуют о необходимости увеличения концентрации водорода в реакционной смеси.

Вывод математической модели кинетики жидкофазного синтеза Фишера-Тропша.

На основе анализа данных, полученных при тестировании моно- и биметаллических катализаторов, синтезированных в среде субкритической воды, при исследовании влияния условий проведения процесса на скорость расходования реагентов в жидкофазном СФТ, а также данных по исследованию структуры и состава катализаторов были сформулированы следующие основные положения: (1) наличие индукционного периода при протекании процесса связано с частичным восстановлением поверхности активной фазы катализатора под воздействием реагентов; (2) катализаторы подвергаются обратимому ингибированию под действием воды; (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; (4) рост температуры и общего давления синтез-газа приводит к снижению ингибирования катализаторов; (5) адсорбированные продукты (олефины и оксигенаты) вступают в дальнейшие превращения, включающие процессы гидрирования, конденсации, роста цепи, гидрогенолиза.

Для вывода математической модели кинетики жидкофазного СФТ в присутствии предложенных в работе катализаторов были приняты во внимание следующие элементарные стадии процесса (1). Скорость расходования реагентов и накопления продуктов СФТ при переходе от концентраций к парциальным давлениям для участников реакции будет выражаться уравнениями (2).

С использованием полученных математических выражений были построены расчетные кривые расходования реагентов и образования продуктов СФТ от времени для исследуемых катализаторов и проведено сравнение экспериментальных и расчетных данных (Рисунок 4). Полученные математические уравнения (2) хорошо описывают экспериментально полученные кинетические кривые. Коэффициент детерминации R² для всех каталитических систем при использовании уравнений (2) близок к 1.



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

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; 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 [$кПа \cdot ч^{-1}$]; 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; k_{1ox} – кажущаяся константа скорости образования оксигенатов [$кПа \cdot ч^{-1}$]; k_{1ol} – кажущаяся константа скорости образования олефинов [$кПа \cdot ч^{-1}$].

Гипотеза о механизме жидкофазного синтеза Фишера-Тропша.

На основании полученных кинетических характеристик, математической модели процесса, а так же результатов физико-химического анализа катализаторов, предложен вероятный механизм жидкофазного синтеза Фишера-Тропша, включающий в себя основные стадии: (1) адсорбция реагентов на поверхности катализатора; (2) активация (образование активных частиц процесса); (3) рост углеводородной цепи; (4) обрыв цепи; (5) десорбция продуктов с поверхности катализатора и вторичная адсорбция продуктов.

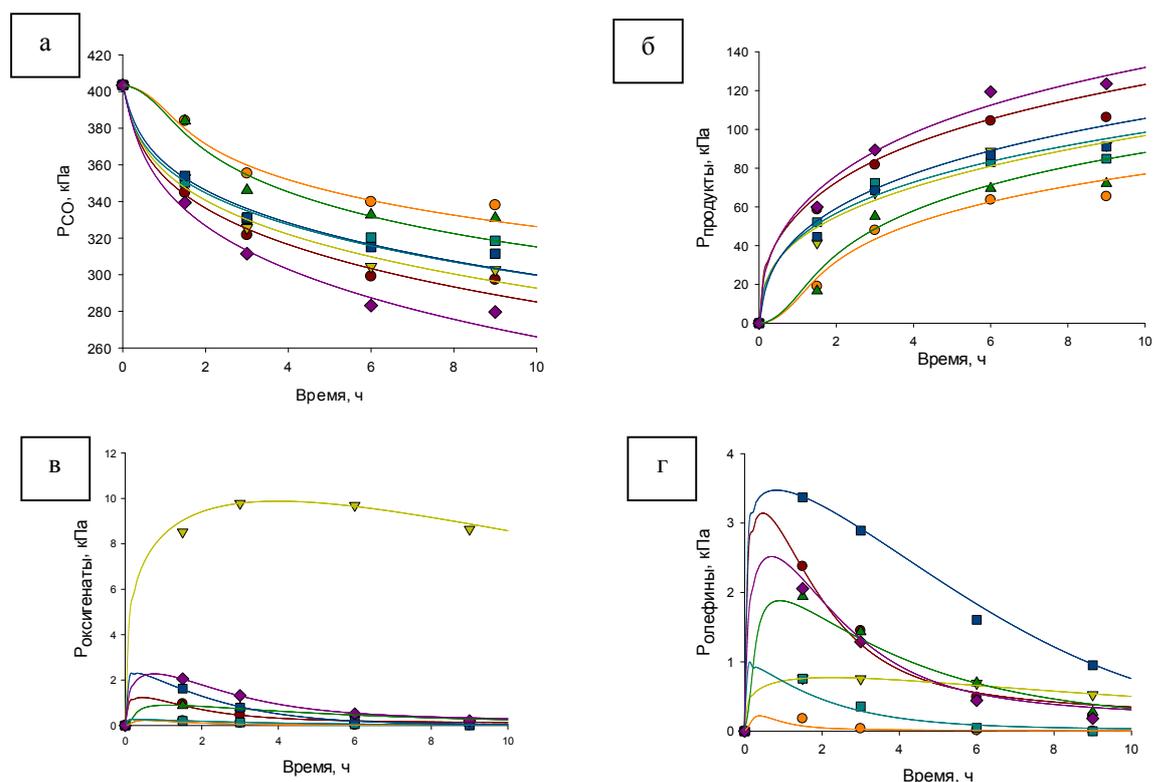


Рисунок 4 – Экспериментальные точки и расчетные кривые расхода CO (а); образования алканов (б), оксигенатов (в), олефинов (г): ● - 10%Ni-СПС-СВ; ▲ - 10%Co-СПС-СВ; ■ - 2%Ni-1%Ru-СПС-СВ; ■ - 2%Co-1%Ru-СПС-СВ; ▼ - 10%Fe-СПС-СВ; ● - 1%Ru-СПС-СВ; ◆ - 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ

Зарождение углеводородной цепи начинается с одновременной хемосорбции оксида углерода и водорода на поверхности катализатора. Первоначальный этап адсорбции CO носит ассоциативный характер, причем молекулярная форма ассоциата линейна. Водород адсорбируется диссоциативно. Образование активных частиц происходит вследствие взаимодействия, адсорбированного CO с диссоциированным водородом, образуя реакционно-способный гидроксикарбен.

В зависимости от состава активного комплекса можно выделить два равновероятных механизма роста цепи: полимеризационно-конденсационный механизм; диссоциативный механизм с внедрением CO 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. Диссоциативный механизм реализуется при неполном гидрировании активных частиц с генерацией реакционно-способных карбеновых фрагментов, которые в дальнейшем полимеризуются за счет внедрения адсорбированной молекулы CO по связи «металл-углерод».

Процессы элиминирования или гидрирования являются основными реакциями, ведущими к обрыву цепи и образованию конечных продуктов. Первичными продуктами синтеза углеводородов из CO и H₂ в случае полного гидрирования являются парафины линейного строения. При не полном гидрировании кислородосодержащих фрагментов на поверхности катализатора могут образовываться спирты, альдегиды, кетоны и эфиры, относящиеся к вторичным продуктам взаимодействия. Увеличение температуры синтеза приводит к реакциям их циклизации и этерификации. 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.

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 C₅-C₁₁ 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 CO:катализатор – 252 моль CO/моль Me, соотношение CO:H₂ – 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Development of novel catalysts synthesized by hydrothermal method / V. Matveeva, A. Stepacheva, **М.Е. Маркова**, A. Gavrilenko, I. Shkileva // 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018: Conference proceedings, Albena, Bulgaria, 02–08 июля 2018 года. – Albena, Bulgaria: Общество с ограниченной ответственностью СТЕФ92 Технолоджи, 2018. – P. 163-168.
2. Polymeric catalysts synthesized by the hydrothermal metal deposition in the Fischer-Tropsch synthesis / **М.Е. Маркова**, A.V. Gavrilenko, A.A. Stepacheva, V.G. Matveeva, A.I. Sidorov, M.G. Sulman, E.M. Sulman // Chemical Engineering Transactions. – 2019. – Vol. 76. – P. 853-858.
3. Co- And Fe-containing Silica-based Catalysts Synthesized in Subcritical Water / A.A. Stepacheva, A.V. Gavrilenko, A.I. Sidorov, Yu.Yu. Kosivtsov, E.M. Sulman, **М.Е. Маркова** // Chemical Engineering Transactions. – 2019. – Vol. 74. – P. 469-474.
4. Ru-doped transition metal catalysts for liquid-phase Fischer–Tropsch synthesis / **М.Е. Маркова**, A.V. Gavrilenko, A.A. Stepacheva, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, E.M. Sulman, V.I. Panfilov // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. - 2020. - Vol. 130. - Is. 2. - P. 813-823.
5. Синтез Фишера-Тропша в присутствии катализаторов, синтезированных в субкритических условиях / **М.Е. Маркова**, А.А. Степачева, А.В. Гавриленко, М.Г. Сульман, Э.М. Сульман // Научно-технический вестник Поволжья. – 2017. – № 4. – С. 26-28.
6. Влияние гидротермальных условий синтеза на структуру металлополимеров и состав металлической фазы / В.Г. Матвеева, А.А. Степачева, Е.И. Шиманская, **М.Е. Маркова**, А.И. Сидоров, А.В. Быков, М.Г. Сульман, Э.М. Сульман // Химическая физика. – 2019. – Т. 38. – № 11. – С. 77-84.
7. Исследование структуры кобальтсодержащих катализаторов, синтезированных в субкритических условиях / **М.Е. Маркова**, А.В. Гавриленко, А.А. Степачева, В.П. Молчанов, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман, Э.М. Сульман // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60. – № 5. – С. 624-632.
8. Модификация поверхности сверхсшитого полистирола. Новые подходы к синтезу полимерстабилизированных катализаторов / А.А. Степачева, **М.Е. Маркова**, О.В. Манаенков, А.В. Гавриленко, А.И. Сидоров, М.Г. Сульман, Ю.Ю. Косивцов, В.Г. Матвеева, Э.М. Сульман // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2020. – № 4. – С. 721-730.
9. Влияние температуры и давления на структуру полимерных катализаторов, синтезированных в субкритической воде / **М.Е. Маркова**, А.А. Степачева, Ю.Ю. Косивцов, А.И. Сидоров, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2020. – Т. 15. – № 3. – С. 41-48.
10. Кинетические параметры жидкофазного синтеза Фишера-Тропша в присутствии рутенийсодержащих катализаторов / **М.Е. Маркова**, А.А. Степачева, М.Г. Сульман, В.Г. Матвеева // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2021. – № 3(45). – С. 33-40.

Публикации в других изданиях

1. Субкритический синтез катализаторов для процесса Фишера-Тропша / А.В. Гавриленко, **М.Е. Маркова**, А.А. Степачёва, В.П. Молчанов, М.Г. Сульман, Э.М. Сульман // РОСКАТАЛИЗ: сб. тез. II Российского конгресса по катализу (Нижний Новгород, 22-26 мая 2017 г.). – С. 188-189.
2. Development of Novel Catalysts Synthesized by Hydrothermal Method / **М.Е. Маркова**, А.А. Stepacheva, A.V. Gavrilenko, M.G. Sulman, A.I. Sidorov, E.M. Sulman // Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level: abstracts of 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists (Moscow, May 20-23, 2018). – OP-I-2 – P. 36-37.

3. Surface structure and properties of the catalysts based on the hypercrosslinked polymers modified with Fe₃O₄ and SiO₂ / A.A. Stepacheva, **M.E. Markova**, O.V. Manaenkov, V.G. Matveeva, I.Yu. Tiamina, L.Zh. Nikoshvili, A.I. Sidorov, M.G. Sulman, E.M. Sulman // 18th IUPAC International Symposium on macromolecular-Metal Complexes: book of abstracts (Moscow-Tver-Myshkin-Uglich-Moscow, June 10-13, 2019). – P. 43-44.

4. Биметаллические катализаторы синтеза Фишера–Тропша, синтезированные в субкритической воде / **M.E. Маркова**, А.А. Степачёва, А.В. Гавриленко, А.И. Сидоров, М.Г. Сульман // «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем»: матер. XI всерос. школы-конф. мол. уч. (Архангельск, 29 июня – 01 июля 2020 г.) – С. 80-82.

5. Исследование формирования структуры Fe-Ru катализаторов на основе сверхсшитых полимеров для синтеза Фишера-Тропша / **M.E. Маркова**, А.И. Сидоров, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман // Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы : тезисы докладов Пятой школы молодых ученых, Красноярск, 29 сентября – 02 2021 года / Под общей редакцией: В.Н. Пармона, О.П. Таран. – Красноярск: Институт катализа, 2021. – С. 84-85.

6. Патент № 2745214 С1 Российская Федерация, МПК В01J 23/46, В01J 23/745, В01J 31/06. Катализатор синтеза Фишера-Тропша и способ его получения: № 2020127002 : заявл. 11.08.2020; опубл. 22.03.2021 / **M.E. Маркова**, А.А. Степачева, А.В. Гавриленко, Б.Б. Тихонов, М.Г. Сульман, А.М. Семенова, М.А. Монжаренко; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тверской государственный технический университет".

МАРКОВА Мария Евгеньевна

**РУТЕНИЙ-ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук

Подписано в печать __. __. 2022 г.

Бумага офсетная. Печать цифровая

Печ. л. 4,5. Тираж 100 экз.

Отпечатано в ООО «Наукоемкие технологии»

Центр инженерной печати

170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 24