

УДК 547.25.057 : 665.652.72 : 541.124

Стратегия рационального использования природного газа и других углеродсодержащих соединений в производстве синтетического жидкого топлива и полупродуктов нефтехимии

Е. В. Сливинский, Г. А. Клигер, А. Е. Кузьмин,
А. В. Абрамова, Е. А. Куликова

ЕВГЕНИЙ ВИКТОРОВИЧ СЛИВИНСКИЙ — доктор химических наук, профессор, лауреат премии им. В.Н. Ипатьева, заведующий лабораторией Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН). Область научных интересов: гетерогенный и металлокомплексный катализ, химия одноуглеродных молекул.

ГЕОРГИЙ АРЬЕВИЧ КЛИГЕР — доктор химических наук, главный научный сотрудник ИНХС РАН. Область научных интересов: химия одноуглеродных молекул.

АЛЕКСЕЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ КУЗЬМИН — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНХС РАН. Область научных интересов: математическое моделирование процессов гетерогенного катализа.

АННА ВСЕВОЛОДОВНА АБРАМОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНХС РАН. Область научных интересов: нефтепереработка и нефтехимия, гетерогенный катализ.

ЕВГЕНИЯ АЛЕКСАНДРОВНА КУЛИКОВА — научный сотрудник ИНХС РАН. Область научных интересов: нефтепереработка и нефтехимия.

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский просп., 29, ИНХС РАН, тел. (095) 955-41-97, факс (095) 954-47-98, E-mail slivinskii@ips.ac.ru

Введение

В настоящее время и в ближайшее будущее нефть остается основным источником бензина и дизельного топлива. Попытки использования альтернативных горючих веществ в качестве топлива — спиртов (этанол, метанол), рапсового масла, метана, пропан-бутановой фракции, водорода, диметилового эфира — пока получили весьма ограниченное применение.

Российское топливо нефтяного происхождения имеет ряд недостатков, в частности, низкое октановое число основной массы производимого бензина, высокое содержание бензола, его гомологов и конденсированных ароматических соединений, высокое содержание серо- и азотсодержащих соединений. Российские бензины не удовлетворяют требованиям евростандартов и соответственно Россия ограничена в возможности экспортировать эту продукцию.

В таблице представлены некоторые нормативные параметры качества бензина по стандартам Евро-2000 и Евро-2005.

Таким образом, становится очевидной необходимость разработки альтернативных нефтяным технологий получения жидких топлив, по качеству не отступающих от европейского стандарта, что соответственно обеспечит выпуск экспортно конкурентной продукции.

Из существующих ненефтяных источников углеводородов — уголь, природный газ, древесина, биомасса и др. — наиболее перспективным для производства жидкого топлива представляется природный газ. Доказанные мировые ресурсы природного газа составляют около 140000 млрд. м³. На Россию приходится до 40%

запасов газа и газового конденсата. Мировое потребление природного газа составляет около 2100 млрд. м³ в год. Весьма важно, что стоимость добычи природного газа ниже стоимости добычи нефти приблизительно в 5 раз. По оценкам, переработка 116 млрд. м³ газов, сбрасываемых ежегодно на факела и в атмосферу, позволяла бы получать до 160 тыс. м³ жидкого синтетического топлива в сутки, и тем самым были бы соблюдены ограничения на сброс «парниковых» газов.

Таблица

Спецификация бензина

Показатель	Евро-2000	Евро-2005
Бензол, %(об.)	1,0	1,0
Ароматические соединения, %(об.)	42	35
Олефины, %(об.)	18	14–18
Сера, ppm	150	50

Развитие производства углеводородов по Фишеру—Тропшу (историческая справка)

Систематические исследования процесса получения синтола (смесь алифатических кислородсодержащих соединений с преобладанием спиртов), разработанного Фишером и Тропшем в 1922 г. [1], привели в 1926 г. к открытию прямого синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода на железных катализаторах, получившего название «синтез Фишера—Тропша» [2, 3]. Дальнейшие исследования этого процесса были направлены в основном на создание активных катализа-

торов. Эффективными для данного синтеза оказались кобальтовые катализаторы на носителе состава: 100 масс. ч. Со, 5 масс. ч. ThO₂, 8 масс. ч. MgO, 200 масс. ч. кизельгура. Они были применены Фишером и Пихлером [4] в 1936 г. в процессе, осуществленном при атмосферном и среднем давлении (1,2 МПа).

В 1937 г. для синтеза Фишера—Тропша были разработаны модифицированные железные катализаторы [5, 6]. Эти катализаторы оказались более стабильными при функционировании в реакторах со стационарным слоем катализатора при повышенном давлении, чем в процессе при атмосферном давлении. Выход углеводородов C₃₊ сопоставим с тем, который получали на кобальтовых катализаторах при атмосферном давлении.

Первые четыре завода по производству углеводородов методом Фишера—Тропша с производительностью около 200 тыс. т. в год были построены в Германии в 1936 г.

С 1943 г. в США проводилась работа по осуществлению синтеза Фишера—Тропша в псевдооживленном слое катализатора [7, 8]. Итогом было создание в 1948 г. в штате Техас установки производительностью 365 тыс. т углеводородов в год. (Позднее эта установка была остановлена по техническим причинам.) Фирма «Kellogg» разработала и внедрила в производство на предприятии компании «Sasol» (Южная Африка) в 1955 г. [9] процесс в потоке взвешенного порошкообразного катализатора. По этой технологии на первой ступени синтез-газ перерабатывается в процессе ARGE с рециркуляцией газа на стационарном слое железного катализатора при среднем давлении; конверсия синтез-газа достигает 70—75%. Остаточный газ перерабатывают на второй ступени — про-

цесс Kellogg — при среднем давлении на плавном железном катализаторе в реакторе со взвешенным потоком. Объем производства углеводородов, компании «Sasol» достигает 5 млн. т/год.

В настоящее время эксплуатируются в промышленном масштабе и находятся на стадии строительства около 25 установок получения синтетических топлив по Фишеру—Тропшу с использованием различных технологий (рис. 1). Основными продуктами являются пропан-бутановая фракция, бензин, дизельное топливо и продукты для нефтехимии (олефины).

Катализаторы синтеза Фишера—Тропша

С момента открытия синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода было опубликовано большое число работ, посвященных влиянию состава катализатора и способа его приготовления на показатели этого синтеза. Наиболее подробно эти результаты представлены в работах [10—13]. В настоящей статье мы ограничимся рассмотрением результатов, полученных преимущественно в последние годы.

Выбор активного металла

Каталитическое превращение синтез-газа в углеводороды в той или иной степени может осуществляться под действием большинства переходных металлов (групп VI, VII, VIII и IB) [10—13]. Однако для практических целей интерес представляют только железо, кобальт и рутений, которые способны превращать СО и Н₂ преимущественно в высшие углеводороды с достаточно высокой общей производительностью, и, с

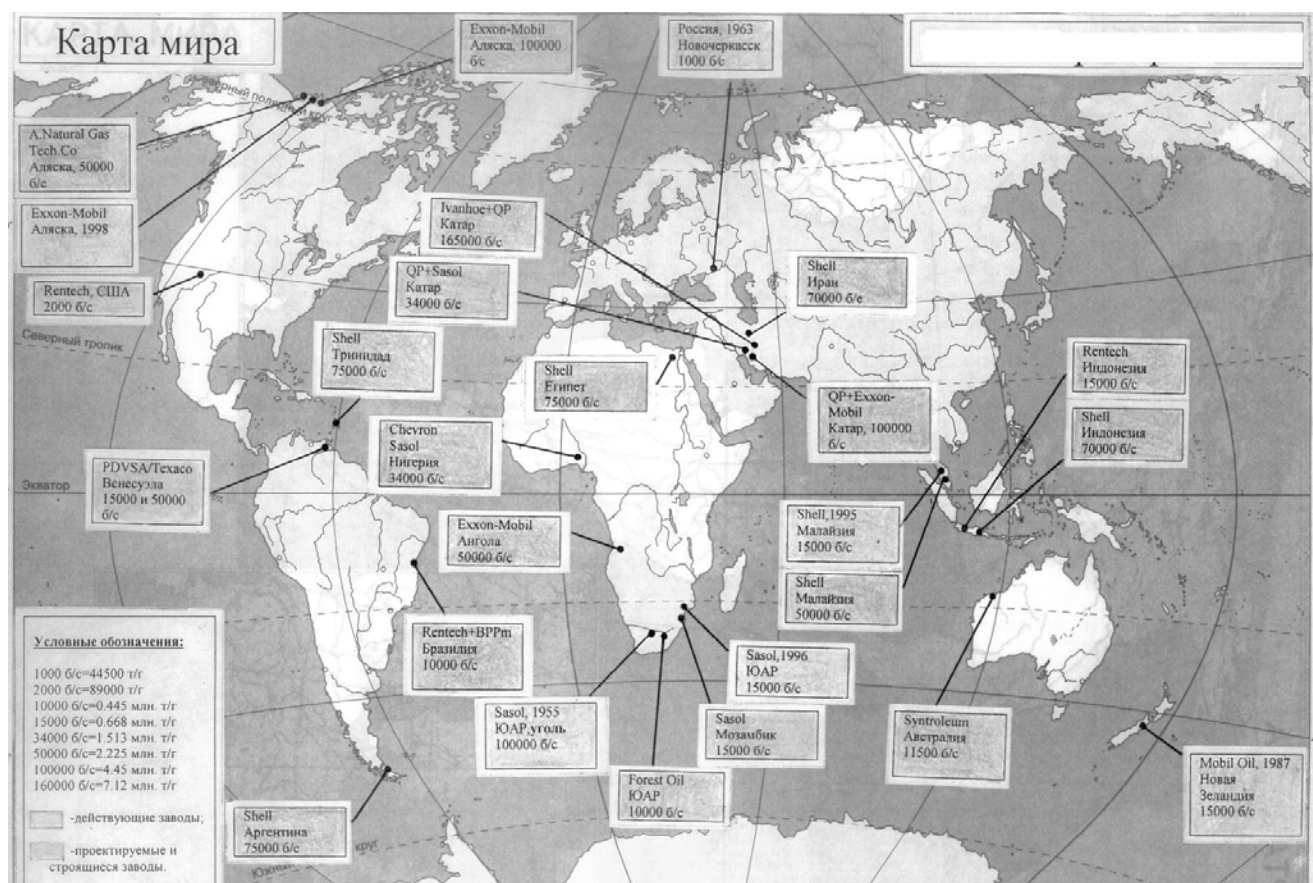


Рис. 1. «География» коммерческого развития технологии ММТХ в газоресурсных регионах мира (по состоянию на 2002 г.) (ММТХ— «метан в моторное топливо и химические продукты»)

известными ограничениями, никель. Для реального промышленного синтеза Фишера—Тропша целесообразно использование только катализаторов на основе кобальта и железа. Никель высокоселективен по нецелевому метану и образует большое количество ядовитых летучих карбониллов. Рутений, хотя и проявляет склонность к образованию высокомолекулярных полиметиленов [12], но осуществляет это при достаточно жестких условиях (100—200 МПа). Кроме того, он чрезмерно дорог для использования в качестве основного компонента катализатора (соотношение цен железо:кобальт:рутений выражается приблизительно как 1:200:30000).

Наибольшую эффективность кобальта и железа в синтезе Фишера—Тропша можно объяснить, обратившись к данным по теплотам хемосорбции CO и H₂. Поскольку каталитический синтез протекает через взаимодействие хемосорбированных реагентов, в первом приближении логично ожидать корреляции каталитической активности и селективности переходных металлов как с абсолютными значениями теплоты адсорбции CO и H₂ на поверхности металлов, так и с их разностью (рис. 2). Хорошо видно, что разность энергий адсорбции CO и H₂ на поверхности железа и кобальта наименьшая, а сами эти энергии не слишком велики, и поэтому можно ожидать, что энергетический барьер на пути реакции адсорбированных CO и H₂ будет небольшим.

Основные различия кобальт- и железосодержащих катализаторов синтеза Фишера—Тропша хорошо известны [10, 13], здесь мы только кратко их перечислим.

Кобальтовые катализаторы обычно применяются в процессах, протекающих в более мягких условиях, чем железосодержащие (200—240 °C и 0,1—1 МПа для первых, 250—300 °C и 2—4 МПа для вторых). Молекулярно-массовое распределение углеводородов в случае кобальтовых катализаторов, как правило, смещено к более высокомолекулярным продуктам, показатель распределения Андерсона—Шульца—Флори α достигает 0,8—0,9; при использовании железосодержащих катализаторов средняя величина α , как правило, меньше 0,8. На кобальтовых катализаторах выход олефинов небольшой, обычно 10—20% от общего количества C₂₊, на железосодержащих — 50% и более, при этом обычно содержание олефинов в легких фракциях продуктов больше, чем в тяжелых. Побочная реакция конверсии водяного газа протекает на железных катализаторах более интенсивно, чем на кобальтовых.

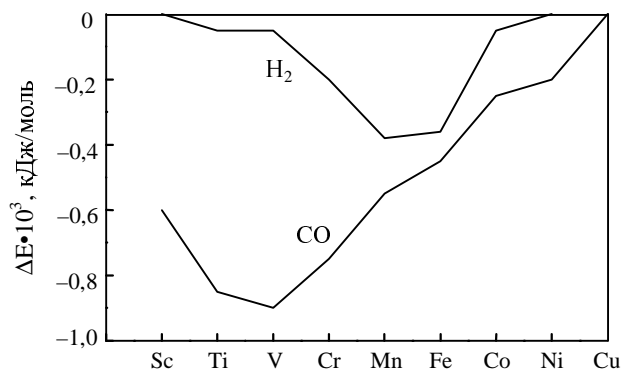


Рис. 2. Максимальная энергия связи молекул H₂ и CO с поверхностью переходных металлов 4 периода (по [7])

Торможение процесса Фишера—Тропша выделяющейся водой на кобальтовых системах наблюдается редко, на железосодержащих — практически всегда.

Обычно принято считать, что кобальтсодержащие системы менее производительны, чем железосодержащие. Однако это мнение не совсем верно и, по всей видимости, основывается на том, что кобальтовые катализаторы во избежание повышенного метанообразования, как правило, применяются при меньших температурах и давлениях синтез-газа. Если условия испытания катализаторов одинаковые, то кобальтовые катализаторы вполне могут оказаться значительно производительнее железных [14].

Распространено также стереотипное представление о предпочтительности использования в синтезе на железных катализаторах газа преимущественно с соотношением H₂ : CO = 1 : 1. Поскольку образование CO₂ и H₂ при конверсии водяного газа протекает почти так же интенсивно, как и реакция Фишера—Тропша, это соотношение считается обоснованным с точки зрения суммарной стехиометрии процесса. Однако кинетические данные (например, [15]) свидетельствуют о том, что общая скорость синтеза Фишера—Тропша на железосодержащих катализаторах существенно уменьшается в присутствии CO. Следовательно, использование CO-обогащенного газа может привести в первую очередь к снижению общей активности катализатора, что в свою очередь может перекрыть положительный эффект (если он вообще есть) от изменения количественного соотношения образующихся углеводородов и CO₂. Можно предположить, что и в процессе на железных катализаторах в некоторых случаях целесообразно будет, как и на кобальтовых катализаторах, применять газ с большим содержанием водорода.

Влияние на синтез состава катализатора и способа его приготовления

Катализаторы синтеза Фишера—Тропша, как и любые гетерогенные катализаторы вообще, содержат, наряду с основным активным металлом, ряд дополнительных компонентов — носителей и промоторов (многие такие компоненты могут использоваться и как носитель, и как промотор — разница лишь в количественном соотношении с металлом). Роль компонентов при этом может быть следующая:

а) структурная — носитель и/или промотор обуславливают различную степень дисперсности частиц металла, а также вносят пространственные (в том числе внутридиффузионные) ограничения в протекание реакций на активном центре;

б) химическая — компонент существенно влияет на энергетические характеристики активных центров металла, т.е. по существу образует с металлом новое соединение или новую фазу. Если речь идет о носителях, то проявление такой функции обозначается как «сильное взаимодействие металл—носитель» (СВМН);

в) сорбционная — компонент способен адсорбировать реагенты (без их превращения) или продукты, которые могут накапливаться на его поверхности, если она достаточно развита. В дальнейшем в ходе поверхностной миграции (спилловера) реагенты могут переместиться к активным центрам катализатора и там претерпеть соответствующие превращения.

Известен спилловер водорода, но не исключено, что миграции подвергаются и более тяжелые интермедиа-ты, например, метильные или гидроксиметильные группы.

г) сокаталитическая — компонент проявляет самостоятельную активность в каталитическом превращении веществ, участвующих в реакции (в общем случае отличную от активности основного металла). Несомненный интерес для каталитического синтеза Фишера—Тропша представляют цеолиты.

Очевидно, многие соединения, вводимые в гетерогенные катализаторы, способны нести более чем одну из указанных функций, например, для цеолитов свойственна как первая, так и четвертая функция. Влияние промотора или носителя определяется, помимо его природы, количеством и способом введения в каталитическую систему. Четко подразделить функции разных компонентов, как правило, сложно, а в ряде случаев (для современного уровня изученности принципов гетерогенного катализа) и невозможно. К синтезу Фишера—Тропша, представляющему собой очень сложную реакцию, сказанное относится в первую очередь.

Чтобы охарактеризовать всю сложность явлений, связанных с функционированием катализаторов синтеза Фишера—Тропша, рассмотрение влияния разнообразных компонентов следует начинать не с элементов, вводимых в катализатор при его приготовлении, а с соединений, возникающих непосредственно в ходе синтеза, — карбидов и оксидов железа и кобальта. Повышение активности и селективности катализатора в результате его постепенных превращений под действием реакционной среды можно назвать самопромо-тированием.

Согласно теории функционирования железных (в основном плавящихся) катализаторов синтеза Фишера—Тропша, развитой отечественной научной школой, ни металлическое железо, ни его карбиды или оксиды в отдельности каталитической активностью в данном синтезе не обладают. Каталитическое превращение СО в стационарном режиме приписывается действию дефектов кристаллической решетки железа, которые возникают на стадии гидрирования карбидного углерода [16—18]. Однако эта точка зрения не исключает возможности преимущественного протекания синтеза на карбиде как промотированном железе: если в продукты синтеза углерод карбида, согласно данным по изотопным меткам, почти не переходит, то оказывать существенное влияние на атомы железа, находясь в их окружении, он вполне способен.

Сложность эволюции железосодержащего катализатора в ходе синтеза Фишера—Тропша хорошо иллюстрируют результаты, представленные в [19]. Осажденный катализатор, промотированный калием и медью, восстановленный предварительно при 400 °С, в условиях синтеза (300 °С, 1 МПа, Н₂:СО = 2,3 : 1) проходит 5—6 фаз развития, достаточно четко различающихся по общей активности, выходу СО₂, летучих углеводородов и количеству углеродистых отложений. По мнению авторов, этим фазам соответствуют следующие явления и процессы: первая фаза — первичная поверхностная диссоциация СО и образование некоторого количества СО₂ по реакции диспропорционирования Белла—Будуара, вторая и третья фазы

— протекание, наряду с образованием активного углерода, собственно синтеза Фишера—Тропша с большой селективностью по кислородсодержащим соединениям и конверсия водяного газа, четвертая фаза — постепенное увеличение каталитической активности, уменьшение селективности по кислородсодержащим продуктам и рост селективности по олефинам, что сопровождается реконструкцией не только поверхности катализатора, но и более глубоких его слоев, пятая фаза — псевдостационарный режим, шестая фаза — дезактивация катализатора отложениями неактивного углерода. Очевидно, для других видов железных катализаторов эволюция может отличаться от приведенной.

Более ранние работы [20—23] также достаточно убедительно демонстрируют для железных катализаторов «конкуренцию» углеродообразования и синтеза Фишера—Тропша как такового: на начальных стадиях на поверхности железного катализатора интенсивно протекает карбидирование, при этом образующийся карбидный углерод диффундирует в глубину частиц катализатора. Затем, по мере накопления карбидов, начинается интенсивное превращение СО в интермедиа-ты СН_х, приводящих к получению углеводородов и неактивного поверхностного углерода. Энергия активации реакции образования карбидов железа составляет 42—67 кДж/моль, а энергия активации самого синтеза 85—112 кДж/моль [23].

Железосодержащий катализатор может вводиться в синтез и в невосстановленном виде, он восстанавливается непосредственно в ходе реакции [24, 25]. Невосстановленному магнетиту, как показали исследования, требуется 100—150 ч, чтобы его активность достигла уровня, характерного для восстановленного образца. Предполагается, что в ходе синтеза протекает последовательное превращение невосстановленного Fe₂O₃ в Fe₃O₄ (быстро), а затем в α-Fe и карбиды (медленно). Согласно [25], свежевосстановленные образцы дезактивируются вследствие накопления неактивного углерода значительно быстрее по сравнению с предварительно невосстановленными.

Степень образования оксидов и карбидов в составе железного катализатора может существенно зависеть от его дисперсности [26]. Так, было отмечено, что на носителе MgO высокодисперсные частицы (около 1,5 нм) восстанавливаются сравнительно труднее и в ходе синтеза происходит формирование ε-карбида, а не χ-карбида, как в случае более грубодисперсных частиц нанесенного железа.

Вопрос о том, как влияет состояние активного металла на селективность по олефинам, решается крайне неоднозначно. По данным [25], в катализе на свежевосстановленном и восстанавливаемом в условиях синтеза магнетите содержание олефинов во всех высших углеводородных продуктах меняется незначительно. Результаты же работы [27], где исходным компонентом был Fe₃O₄, свидетельствуют о заметно большей селективности предварительно невосстановленного образца. По данным [28], оксидная форма железосодержащего катализатора (Fe₃O₄) обуславливает значительно меньшее образование олефинов, чем карбидная (Fe₅C₂). Согласно [29, 30] — ситуация противоположная. Скорее всего, невозможно однозначно определить влияние оксидов или карбидов железа на

селективность по отношению к олефинам без учета конкретной природы исследуемого катализатора.

Что касается кобальтсодержащих катализаторов, то они меньше склонны к карбидообразованию или окислению, чем железные катализаторы, и соответственно их состав и поведение в синтезе Фишера—Тропша меняются не таким сложным образом. По данным работы [31], в которой испытывались осажденные катализаторы трех разных видов, все начальные изменения в активности (почти трехкратное увеличение) и селективности (смещение к высокомолекулярным продуктам) обусловлены только формированием активных металлических центров с разным координационным числом, а не карбидированием или окислением катализатора.

Однако в процессе приготовления катализаторов (например, при повышенной температуре прокаливания после пропитки оксидного носителя) трудно восстанавливающиеся оксиды кобальта вполне могут образоваться и оказывать существенное влияние на протекание синтеза Фишера—Тропша [32—36]. Активность изученного кобальтового катализатора проходит через хорошо выраженный максимум при соотношении $\text{CoO} : \text{Co} = 1 : 2$. Авторы указанных работ связывают это обстоятельство с формированием металлооксидных активных центров. На этом основании был сделан вывод о незначительной активности в синтезе Фишера—Тропша как оксида кобальта, так и его металлического состояния. Селективность по жидким углеводородам в зависимости от содержания оксидов кобальта в пропиточных катализаторах меняется достаточно сложно, и единого мнения по этому вопросу еще не выработано [33, 36].

Исследования, в которых осуществлялось принудительное карбидирование кобальтовых катализаторов перед введением их в синтез (например, [37]), показали, что карбидированный кобальт (Co_4C) проявляет сравнительно невысокую активность и большую селективность по метану (свыше 50%). Кроме того, с течением времени карбид Co_4C на поверхности катализатора восстанавливается в металлический кобальт.

Перейдем к обсуждению собственно промоторов и носителей, и прежде всего рассмотрим очень интересный тип катализаторов — биметаллические системы. В случае проведения процесса на железо-кобальтовых катализаторах обнаруживаются синергетические эффекты [38—41]: образование CO_2 и олефинов протекает на них интенсивнее, чем на монометаллическом железном катализаторе (не говоря уже о кобальтовом). Данные эффекты проявляются для катализаторов на самых разных носителях (SiO_2 [38], TiO_2 [41], цеолит HY [39]), что свидетельствует об обусловленности этих эффектов исключительно природой металлов, образующих биметаллическую систему. Вполне логично предположить, что в такой системе кобальт выступает не как металл-сокатализатор, а как промотор (электронный, по-видимому), усиливающий типичные каталитические свойства железа.

Влияние на ход синтеза Фишера—Тропша классических химических промоторов железосодержащих систем — щелочных металлов (главным образом калия) и меди — описывалось многократно ([10—13]), однако и в этой области получены данные, свидетельствующие о том, что действие промоторов также оп-

ределяется особенностями приготовления катализатора. Так, согласно [42], введение калия в пылевидные частицы железа приводит приблизительно к трехкратному росту активности катализатора, а в [43] при получении катализаторов разложением комплексов $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ или $\text{K}[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ обнаруживалось почти такое же ее снижение. Еще более интересные результаты сообщаются в [44]. Если пропиточный катализатор Fe/SiO_2 обрабатывается на воздухе при 100°C , его активность и селективность по высокомолекулярным углеводородам при промотировании калием возрастают в соответствии с традиционными воззрениями [10—13]. Если же проводится прокаливание при 200°C , оба показателя сильно снижаются (активность — более чем на порядок, селективность по C_{5+} — до нуля, при этом в продуктах обнаруживаются только этилен, пропилен и метан, причем мольная доля последнего заметно меньше, чем этилена).

Медь считается промотором восстановления железа и на собственно параметры синтеза Фишера—Тропша не влияет. Здесь также имеются данные, позволяющие оспорить безусловность высказанного положения. В качестве примеров можно привести уменьшение селективности по олефинам (по данным соотношения этилен/этан) [44] и изменение содержания высокомолекулярных углеводородов в случае молекулярно-массового распределения продуктов с двойным значением показателя α [42, 45, 46].

Силикагель SiO_2 является структурным промотором (или носителем, обеспечивающим высокую дисперсность), он также повышает прочность каталитической композиции. Однако можно ожидать, что при определенных условиях приготовления каталитической системы SiO_2 проявит и свойства химического промотора. Так, в [47] указывается, что при повышенной температуре прокаливания кобальтсодержащих пропиточных катализаторов достигаемая степень восстановления металла, нанесенного на SiO_2 , оказывается весьма небольшой — около 10%, что свидетельствует о развитии взаимодействия кобальта с носителем, в результате которого образуются трудно восстанавливающиеся оксиды металла.

Оксид алюминия Al_2O_3 представляет собой замечательный пример многофункционального компонента катализаторов синтеза Фишера—Тропша. Он вводится и как структурный промотор железных катализаторов [12], и как носитель, оказывающий химическое влияние на природу каталитического металла (образование трудно восстанавливающихся оксидов кобальта) [33, 34], и даже как сокатализатор, способный, например, осуществлять крекинг углеводородов в условиях, характерных для синтеза Фишера—Тропша [48, 49]. Вероятно, именно благодаря многофункциональности носителя Al_2O_3 на системах $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с малым содержанием металла было достигнуто аномальное молекулярно-массовое распределение продуктов с резкими максимумами [48]. Впрочем, производительность этих катализаторов очень невелика (благодаря чему, собственно, и могла резко проявиться сравнительно небольшая активность Al_2O_3 в процессе крекинга), и практического интереса они не представляют.

Очень важным компонентом катализаторов являются оксиды переходных элементов IV группы, прежде всего TiO_2 — замечательный носитель, проявляю-

ший эффект СВМН. Известные результаты, связанные с использованием TiO_2 в синтезе Фишера—Тропша, получены, впрочем, не для кобальта или железа, а для никеля [50, 51]. Как установлено, при повышении температуры восстановления активность никелевого катализатора уменьшается, но вместе с тем селективность по метану снижается практически со 100% до 30—40%, в продуктах появляются даже конденсированные углеводороды. Это сопровождается активным внедрением восстанавливаемых атомов металла в поверхностный слой носителя.

Можно было бы предположить, что нанесение на TiO_2 кобальта также приведет к увеличению выхода высокомолекулярных продуктов. Однако такое преимущество достигается не всегда (как по сравнению с чистым металлическим Co , так и с нанесенным на другие носители [52]). Более того, в [53] обнаружено, что селективность по отношению к газообразным углеводородам достигает необычно высоких для кобальтсодержащих катализаторов величин, а именно, 60—75%. Поскольку проявление эффекта СВМН зависит от температуры восстановления, показатели функционирования катализаторов с носителем TiO_2 должны быть особенно чувствительны к способу их приготовления.

Наряду с получением высокомолекулярных углеводородов (твердые парафины, дизельное топливо, бензин) синтез Фишера—Тропша представляет практический интерес и как процесс получения газообразных олефинов — сырья для процессов полимеризации, карбонилирования, гидроформилирования и пр. Наиболее эффективным промотором с точки зрения увеличения селективности по этим продуктам считается марганец. Введение марганца в различные железные катализаторы [54—57] приводит к увеличению общего содержания олефинов и уменьшению средней длины углеродной цепи продуктов синтеза Фишера—Тропша. При этом селективность по олефинам в общей массе углеводородов в отдельных случаях может достигать 70—80% [55]. К сожалению, увеличение содержания марганца вызывает снижение общей активности катализатора, поэтому данный промотор следует вводить осторожно, в строго определенных количествах.

На селективность железомарганцевых систем по олефинам может негативно сказаться повышение температуры на стадии предобработки (восстановления), а именно, в этих условиях возможна сегрегация частиц железа и марганца [57]. В работе [57] описан также ярко выраженный синергетический эффект одновременного введения марганца и калия: количественное соотношение олефинов и парафинов достигает 20—25, чего не наблюдается при введении каждого из указанных промоторов в отдельности.

Поведение марганца в кобальтсодержащих системах изучено меньше. Известно, например, что для катализатора $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, включающего 1—10% Mn , общая активность и селективность по C_{5+} проходят одновременно через максимум [58]. Поскольку на кобальтовых катализаторах синтезируется небольшое количество олефинов, влияние марганца на селективность по ним в данном случае не рассматривалось.

Изучалось влияние на каталитическую активность и селективность кобальта церия (как промотор для Co/SiO_2 , вводимый в количествах, соизмеримых с

кобальтом [59]) и оксида церия (как носитель) [60]. Модифицирование катализатора в первом случае приводит к заметному росту селективности по газообразным углеводородам при сохранении общей производительности примерно на одном уровне. Во втором случае катализатор на цериевом носителе в сравнении с аналогично приготовленным Co/TiO_2 показал более высокую активность (по-видимому, вследствие более высокой дисперсности и степени восстановления частиц кобальта) и несколько более высокую селективность по конденсирующимся продуктам.

Следует уделить внимание и особенностям промотирования катализаторов синтеза Фишера—Тропша благородными металлами, в особенности VIII группы, которые при определенных условиях могут оказывать сокатализаторами процесса. Например [61], введение в Co/SiO_2 даже очень небольших количеств рутения (соотношение к активному металлу 1:50) приводит к более чем двукратному росту активности (селективность по метану при этом не меняется). Хотя степень восстановления кобальта с введением рутения достигла почти 100%, нельзя исключать и того факта, что высокодисперсный рутений способен катализировать превращение синтез-газа и самостоятельно, а не только промотировать кобальт. Введение палладия или платины не приводит к такому заметному росту активности. Кроме того, в этих случаях наблюдается достаточно заметный рост нежелательной селективности по метану.

Вопрос о применении цеолитов и их функции в современных катализаторах синтеза Фишера—Тропша рассматривается часто и с разных позиций. Объем статьи не позволяет достаточно детально обсудить этот вопрос, и мы рекомендуем обратиться к обзору [62]. В ходе изучения роли цеолитов в синтезе Фишера—Тропша было установлено, что они являются не только формоселективными компонентами, но и сокатализаторами. Под формоселективностью понимаются геометрические ограничения, накладываемые стенками каналов и полостей цеолита на строение углеродного скелета молекулы продуктов. Поэтому с учетом структурной функции носителя большое внимание уделялось катализаторам, в которых активный металл в сравнительно небольших количествах вводился ионообменным способом или пропиткой внутрь полостей цеолита. Согласно современным представлениям, цеолит выступает и как сокатализатор, способный при тех же условиях, в каких работают собственно катализаторы синтеза Фишера—Тропша, осуществлять вторичные превращения углеводородов — изомеризацию, олигомеризацию, ароматизацию и даже крекинг. Очевидно, цеолит-сокатализатор способен в принципе управлять селективностью синтеза Фишера—Тропша.

Приоритетный интерес представляют высококремнистые синтетические цеолиты типа пентасила, например, HZSM-5 и его аналоги. Их возможности в синтезе Фишера—Тропша раскрывают, например, результаты работы [63]. Было показано, что в условиях, полностью моделирующих состав реакционной смеси, получаемой в синтезе Фишера—Тропша, при температурах 250—260 °С цеолит HЦВМ (отечественный аналог HZSM-5) способен осуществлять каталитический крекинг модельного алкана C_{16} практически на 100%. Отметим, что крекинг в промышленности

осуществляют при значительно более высоких температурах. Подобная эффективность, по-видимому, возможна именно вследствие относительно малой производительности типичного катализатора синтеза Фишера—Тропша в сравнении с типичными процессами превращения углеводородов на цеолитах (в этом случае производительность в десятки раз выше).

В связи с обсуждением цеолитов следует упомянуть и использование в синтезе Фишера—Тропша их структурных аналогов — цеолитоподобных металлосиликатов. Так, например, высококремнистый ферросиликат со структурой ZSM-48 [64], используемый как носитель пропиточного железного катализатора, позволяет получать олефины C_2 — C_4 с достаточно высокой производительностью и селективностью свыше 50%. Аналогичный катализатор на основе обычного цеолита ZSM-48 оказался в полтора раза менее производительным и несколько менее селективным по указанным олефинам.

Технологии приготовления катализаторов

Весьма перспективной разновидностью пропиточных катализаторов представляются так называемые скорлупные (eggshell) гранулированные системы [65]. Для их получения металлосодержащий катализатор на носителе (SiO_2) пропитывается расплавом нитрата железа или кобальта в течение нескольких секунд. Сферические частицы SiO_2 за это время успевают пропитаться только в тонком (–0,1 мм) приповерхностном слое: если в пересчете на общую массу системы концентрация активного металла составляет всего 10–13%, то в указанном слое 40–50%. Преимущества данных катализаторов перед полученными обычной пропиткой раствором частиц SiO_2 обусловлены уменьшением диффузионного торможения по реагентам и продуктам, которое лишь немного превосходит характерное для катализатора на основе порошкообразного SiO_2 (0,15 мм).

Уникальные разработки японских исследователей [42, 46, 66] позволили с использованием специальных технологий восстановления хлоридов металлов в водном или органическом растворителе в присутствии борогидридов $Na[BH_4]$, $K[BH_4]$ или $Li[AlH_4]$ получать ультрадисперсные частицы железных и кобальтовых катализаторов для синтеза в суспендированном слое. Имея размеры порядка 200–400 Å при полном отсутствии пористой структуры и удельную внешнюю поверхность в несколько десятков квадратных метров, такие частицы не уступают по селективности к C_{5+} большинству других промотированных аналогичными компонентами катализаторов и обеспечивают общую производительность в несколько кг/(кг·ч). Так, в случае кобальтового катализатора, промотированного хромом, производительность составляет 15 кг/(кг·ч). Однако при подобной уникальной для синтеза Фишера—Тропша производительности возникают проблемы, связанные с отделением ультрадисперсных частиц от жидкой фазы и сконденсировавшихся продуктов синтеза, а в ряде случаев и проблема стабильности функционирования таких катализаторов.

Предложены весьма интересные катализаторы, превосходящие большинство других катализаторов синтеза Фишера—Тропша по производительности в расчете на объем реакционного пространства. Это интерметаллические сплавы железа или кобальта,

включающие в качестве дополнительных компонентов Zr и Mn (плавка проводится в электродуговой печи в атмосфере аргона) [67]. Помимо высокой производительности, которая, как правило, достигается при несколько более жестких по сравнению с типичными для катализаторов синтеза Фишера—Тропша условиях, а именно 300 °С и немного выше, данные разработки отличаются длительными периодами разработки. Со временем каталитическая активность кобальтсодержащих интерметаллидов несколько повышается. Однако селективность этих катализаторов по жидким продуктам не превышает 30–35%. Возможно, железосодержащие интерметаллиды представляют больший интерес для синтеза легких олефинов, а не топливных продуктов или «искусственной нефти».

Ведутся работы по исследованию нового своеобразного семейства катализаторов синтеза Фишера—Тропша, а именно, композитных систем на основе металлокерамической алюминийсодержащей макропористой матрицы [62]. Порошок каталитического компонента (размер частиц 0,05–0,5 мм) смешивается с порошком алюминия и подвергается гидротермальной обработке, сопровождающейся самозапрессовкой. Полученные композиты сочетают в себе прочность обычных гранулированных катализаторов неподвижного слоя и активность порошкообразных катализаторов взвешенного слоя, обусловленную легкой доступностью для реагентов металлических частиц, окруженных макропорами диаметром около 1 мкм и более. При незначительных изменениях в селективности по сравнению с исходным (некапсулированным) каталитическим компонентом удельная производительность катализатора увеличивается в 2–3 раза (при том, что по массе активный компонент составляет менее половины композита). В работе [68] в качестве модельного активного компонента использовался интерметаллид $ZrFe_2$. Вероятно, в качестве «начинки» композитной системы можно использовать порошки и других катализаторов синтеза Фишера—Тропша.

Механизмы процесса Фишера—Тропша

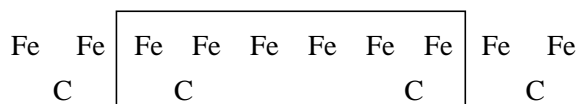
Как уже отмечалось ранее, для крупнотоннажного производства углеводородов по Фишеру—Тропшу целесообразно использование катализаторов только на основе железа и кобальта. Основными кислородсодержащими продуктами в первом случае является CO_2 , а во втором — H_2O . На этом основании до 1940-х годов считалось общепризнанным, что механизм синтеза на железных и кобальтовых катализаторах различен [69]. Позднее, в конце 1940-х годов, было установлено, что в присутствии железных катализаторов первичным кислородсодержащим соединением является вода, а CO_2 — продукт вторичной реакции конверсии CO водяным паром [70, 71]. Эта реакция может быть подавлена при использовании высоких объемных скоростей исходной газовой смеси. На этом основании был сделан вывод, что механизм синтеза из CO и H_2 одинаков, независимо от применяемого катализатора.

Синтез из CO и H_2 на железных катализаторах

Работоспособность железных катализаторов синтеза Фишера—Тропша характеризуется следующими особенностями: а) функционирование при повышенных температурах (250–300 °С); б) образование более

низкомолекулярных углеводов; в) повышенное содержание олефинов в продуктах реакции (до 80—90%); г) высокая селективность по углеводородам изостроения (до 10—15% по сравнению с 2% в случае кобальтовых катализаторов); д) значительная активность в реакции водяного газа ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), по этой причине для железных катализаторов рекомендуется соотношение $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$; е) образование заметных количеств спиртов и альдегидов.

Перед использованием в синтезе из CO и H_2 плавные железосодержащие катализаторы подвергаются восстановлению до металлического железа. Известно, что в ходе синтеза углеводов происходит постепенное накопление в катализаторе карбидов железа и его оксидов при одновременном снижении доли металлического железа [72]. Оказалось, что ни само железо, ни его оксиды и карбиды самостоятельно каталитической активностью не обладают [18]. Формирование активной поверхности плавного железного катализатора в синтезе из CO и H_2 независимо от предшественника (железо или его карбид) с большой степенью вероятности описывается как процесс образования дефектной решетки поверхностного карбида, причем роль активных центров в синтезе играют дефекты решетки карбида железа, т.е. атомы железа, не связанные с углеродом:



На этих активных центрах осуществляется первичное взаимодействие CO и H_2 и, вероятно, рост углеродной цепи.

Единого взгляда на механизм синтеза из CO и H_2 в настоящее время не существует. Многочисленные гипотезы можно разделить на две группы. В одном случае предполагается промежуточное образование карбида или «активного поверхностного углерода», его гидрирование до метиленовых радикалов и полимеризация последних. Во втором случае постулируется образование из CO и H_2 поверхностных кислородсодержащих комплексов, превращение которых приводит к совокупности продуктов синтеза.

Чтобы установить, имеет ли место промежуточное образование карбида при синтезе на плавном железном катализаторе, в работах [73, 74] было проведено подробное исследование реакции с применением меченого ^{14}C . Определенный авторами баланс по ^{14}C показал, что с его участием на железном катализаторе образуется менее одного процента углеводов. Это указывает на абсолютное преобладание механизма без диссоциации монооксида CO или промежуточных его превращений на железном катализаторе с образованием Fe_2C . В то же время экспериментальные данные свидетельствуют о том, что существует механизм роста цепей с участием ^{14}C из карбида, вероятно, через промежуточное образование метиленовых радикалов (или карбеновых частиц) и их последующую полимеризацию. Вклад второго реакционного пути крайне мал в процессе с участием железных катализаторов, для которых в условиях синтеза карбид является устойчивой фазой и, следовательно, его гидрирование

происходит лишь в виде флуктуаций, и концентрация промежуточных продуктов гидрирования — метиленовых групп будет ничтожно малой. В той мере, в которой образуются CH_2 -группы, они могут участвовать в росте цепей, в том числе путем полимеризации.

Дальнейшие исследования привели к созданию концепции, отвергающей конденсационный механизм и рассматривающей синтез из CO и H_2 на железных катализаторах как гетерогенно-каталитическую цепную реакцию, инициируемую каталитическим взаимодействием CO и H_2 . Образование первичного комплекса является актом зарождения цепи, а ее рост осуществляется попеременным присоединением к растущему промежуточному комплексу частиц CO и H_2 без их предварительного взаимодействия между собой.

Правильность этой концепции была доказана на экспериментах с введением инициатора извне, который ускоряет акт зарождения цепи. Такими инициаторами являются ацетилен и его производные. Так, в процессе получения высших жирных спиртов из CO и H_2 при давлении 10 МПа и температуре 180 °С производительность по органическим соединениям составила 30 кг/(м³·ч). Добавление 1,2% ацетилена привело к повышению производительности процесса при тех же условиях до 310 кг/(м³·ч).

Действие ацетилена ограничивается иницированием — образованием первичного комплекса на его основе, включение ацетилена в растущую цепь практически не наблюдается. Это подтверждается опытами с использованием меченого ^{14}C -ацетилена [75]. Ниже приведены данные по молярной радиоактивности спиртов C_1 — C_9 , CO и CH_4 в продуктах синтеза из CO и H_2 (в процентах от молярной радиоактивности исходного ацетилена):

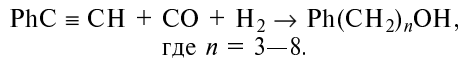
Следует отметить, что часть продуктов синтеза,

Продукт	Молярная радиоактивность										
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	CH_4	CO
	0	0	85	67	71	—	91	84	90	0	0

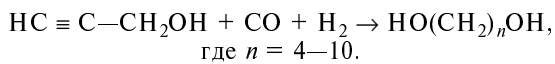
осуществляемого в конце слоя, могла быть получена обычным путем без участия ацетилена. Приведенные данные показывают, что в соответствии с моделью иницирования ацетилен однократно включается практически в каждую молекулу спирта. Методом ИК-спектроскопии было установлено, что около 20% спиртов, полученных в синтезе, иницированном ацетиленом, содержат ненасыщенную связь на конце углеводородной цепи, противоположном расположению гидроксильной группы. Это означает, что концевая «ацетиленовая» группа в растущем комплексе не связана с поверхностью катализатора и удалена от центра роста, т.е. влияние ацетилена сводится к образованию с относительно высокой скоростью первичного комплекса C_3 , а дальнейший рост цепи осуществляется без его участия. Аналогичные результаты были получены также в присутствии кобальтовых катализаторов [76].

Использование в качестве инициаторов производных ацетилена привело к открытию ряда новых реакций на базе CO и H_2 , протекающих на плавных железных катализаторах. Так, при введении в синтез-

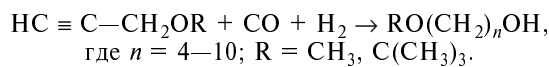
газ фенилацетилена возможен синтез ароматических спиртов [77] от 3-фенилпропанола-1 до 8-фенилоктанола-1 с производительностью 70–100 кг/(м³·ч) при селективности превращения СО в целевой продукт, близкой к 100%:



Добавка к смеси СО и Н₂ пропаргилового спирта позволяет получить α, ω-диолы:



С метиловым и *трет*-бутиловым эфирами пропаргилового спирта был осуществлен синтез гомологического ряда алкоксиспиртов:



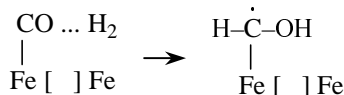
Производительность синтеза в оптимальных условиях по бифункциональным кислородсодержащим продуктам составляет 45–50 кг/(м³·ч).

Таким образом, введение в синтез Фишера–Тропша на железных катализаторах инициаторов позволяет осуществить целый ряд новых синтезов и выйти за традиционные границы получения этим методом монофункциональных соединений алифатического ряда. Во всех случаях добавка инициатора существенно ускоряет реакции, которые протекают с относительно высокой скоростью и в условиях настолько мягких (110–130 °С), когда синтез только из СО и Н₂ вообще не идет.

Были обоснованы следующие положения [77], касающиеся механизма синтеза органических соединений из СО и Н₂ на плавном железном катализаторе:

- активными центрами катализатора являются дефекты поверхности карбида железа;
- водород, адсорбированный на катализаторе, находится преимущественно в положительно заряженной форме, а монооксид углерода — в отрицательно заряженной форме.

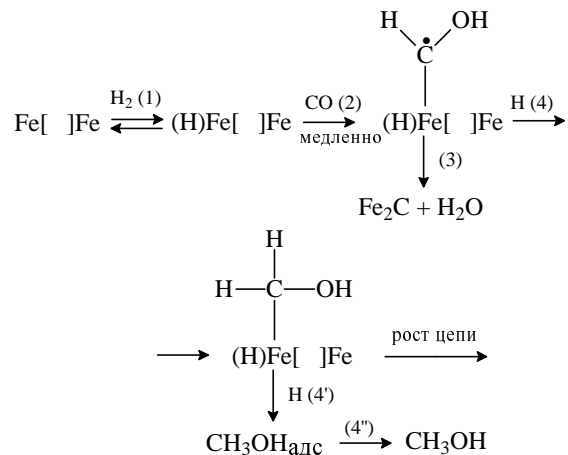
— синтез представляет собой гетерогенно-каталитический цепной процесс. Актом зарождения цепи является каталитическое взаимодействие СО и Н₂ с образованием поверхностного кислородсодержащего быстро изомеризирующегося комплекса.



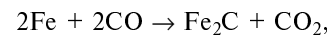
Стадия роста цепей включает внедрение молекулы СО по связи Fe—С и идет с отщеплением воды на каждой ступени роста. Обрыв цепи осуществляется в результате гидрирования растущего промежуточного комплекса или его изомеризации в продукт реакции.

С учетом накопленной информации рассматриваемый синтез может быть представлен следующей схемой.

I. Зарождение цепи.



Стадия 1 — макростадия, приводящая к образованию адсорбированного и растворенного водорода. Присутствие водорода на поверхности катализатора предотвращает реакцию



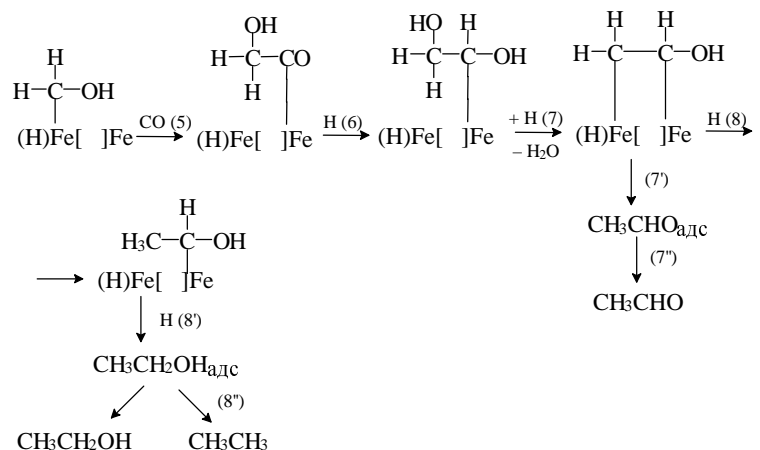
протекающую с высокой скоростью при отсутствии Н₂ в реакционной смеси.

Стадия 2 включает элементарные реакции, приводящие к образованию первичного комплекса типа гидроксиметиленового радикала или карбеновой частицы. Она является лимитирующей для каталитической реакции.

Стадия 3 — реакция гибели активных центров.

Стадия 4 — быстрое присоединение атомов водорода Н к радикальной группе НСОН с образованием гидроксиметиленового радикала в полугидрированной форме, дающего начало росту цепей (реакция 3 при этом подавляется).

II. Начало роста цепи и ее первый обрыв.



Стадия 5 — внедрение СО по σ-связи Fe—С.

Стадия 6 — гидрирование промежуточного комплекса.

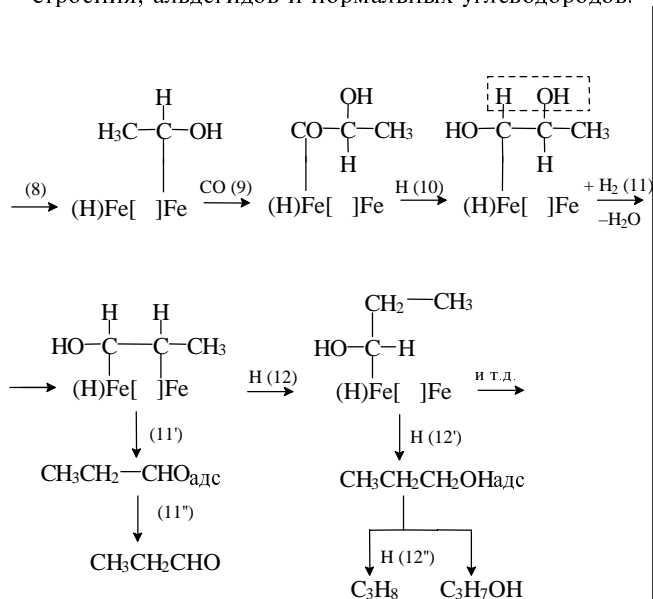
Стадия 7 — внутримолекулярная дегидратация с одновременным присоединением адсорбированного водорода — образование адсорбированного альдегида в енольной форме.

Стадия 7' и 7'' — перегруппировка с образованием адсорбированного альдегида (обрыв цепи) и его последующая десорбция.

Стадия 8 — гидрирование альдегида в енольной форме с образованием адсорбированного спирта.

Стадии 8' и 8'' — гидрирование с образованием продуктов синтеза — спирта и углеводорода (обрыв цепи).

III. Дальнейший рост цепи по альдегидному направлению — синтез первичных спиртов нормального строения, альдегидов и нормальных углеводородов.

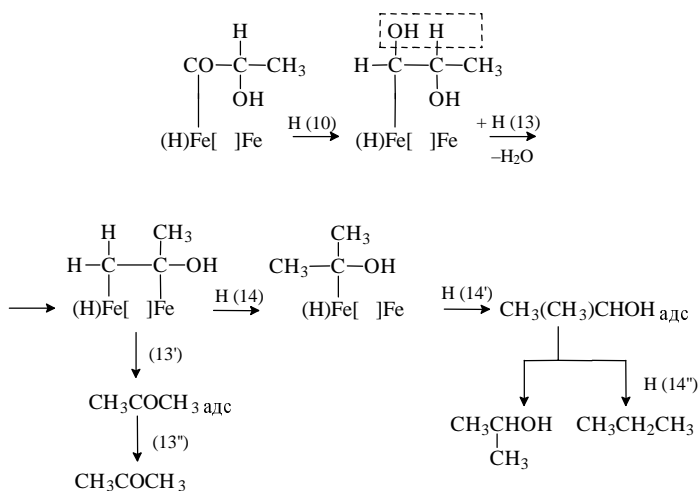


Стадии 9 и 10 аналогичны стадиям 5 и 6.

Стадия 11 — внутримолекулярная дегидратация с отщеплением OH-группы от углеродного атома, не связанного с Fe, и одновременное гидрирование с образованием поверхностного альдегида в енольной форме.

Стадии 11' и 12'' аналогичны стадиям 7', 7'', 8, 8'',.

IV. Дальнейший рост цепи по кетонному направлению — синтез кетонов и вторичных спиртов.



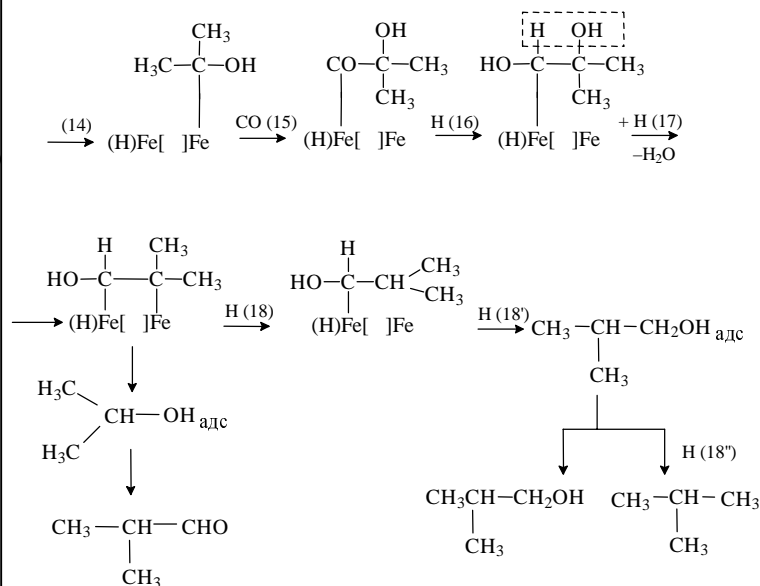
Стадия 13 — внутримолекулярная дегидратация с отщеплением OH-группы от атома углерода, связанного с Fe, с образованием поверхностного кетона в енольной форме.

Стадия 13' — перегруппировка с образованием адсорбированного кетона, стадия 13'' — образование кетона (обрыв цепи).

Стадия 14 — гидрирование кетона в енольной форме с образованием дегидрированного адсорбированного вторичного спирта.

Стадии 14' и 14'' — гидрирование с образованием вторичного спирта и углеводорода нормального строения (обрыв цепи).

V. Рост цепи с образованием соединений изо-строения (альдегидный путь).



Стадии 15—18'' аналогичны стадиям 9—12''.

Хотя предполагаемая схема и является гипотетической, однако имеется ряд факторов, свидетельствующих об ее обоснованности. Она хорошо объясняет образование всей совокупности получающихся в синтезе продуктов.

Синтез углеводов на кобальтовых катализаторах

Состав продуктов, синтезируемых на кобальтовых катализаторах, существенно отличается от состава продуктов, получаемых на железных катализаторах. На кобальтовых катализаторах в классическом синтезе Фишера—Тропша образуются как целевые продукты линейные алканы с высокой молекулярной массой (от C₁ до C₆₀), состав которых соответствует молекулярно-массовому распределению Шульца—Флори. В продуктах содержатся также олефины, изоалканы и ароматические соединения, причем олефиновые углеводороды представлены преимущественно α-олефинами. Из изоалканов присутствуют в основном монометилразветвленные углеводороды, а ароматические соединения появляются, если процесс проводится при высокой температуре.

Для объяснения отклонений распределения продуктов синтеза, осуществляемого на неподвижном слое Co-катализатора, была предложена «теломеризационная модель» [78], в основу которой легли следующие допущения.

1. Количество первичных продуктов синтеза находится в соответствии с кинетическими закономерностями полимеризации с определенным единственным фактором роста цепи. Исключением является селективность по отношению к метану.

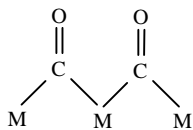
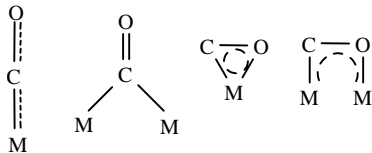
2. Первичные продукты подвергаются вторичным превращениям. Например, первично образовавшиеся наиболее реакционноспособные олефины (C₂–C₄) могут инициировать рост цепи. Вероятность инициирования составляет для этилена 0,71, для пропилена 0,24, для бутилена 0,06. Вторичными превращениями могут быть реакции гидрирования и изомеризации олефинов, разветвление и гидрогенолиз C–C-связи.

3. Продуктами синтеза являются только углеводороды, выход кислородсодержащих продуктов ничтожно мал.

Степень включения легких олефинов в растущую цепь в синтезе на кобальтовых катализаторах может достигать 70%, в то время как в процессе на железных катализаторах она не превышает 10% [78].

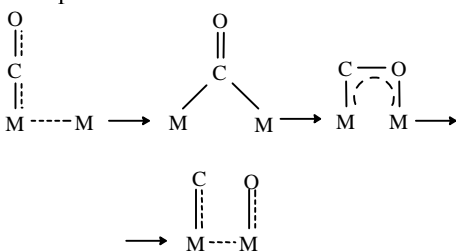
Основные стадии превращения смеси CO + H₂ на кобальтовых катализаторах существенно не отличаются от реализуемых на железных катализаторах [79]: 1) адсорбция реагентов (CO и H₂) на поверхности катализатора, 2) образование активных частиц, 3) рост углеводородной цепи, 4) обрыв цепи, 5) десорбция продуктов с поверхности катализатора, 6) вторичная адсорбция продуктов на поверхности катализатора, 7) вторичные и побочные реакции.

Характер адсорбции монооксида углерода на поверхности металлосодержащего катализатора зависит от типа и степени дисперсности активного металла, от природы носителя катализатора, условий проведения процесса и других факторов. Адсорбция CO на начальном этапе носит ассоциативный характер. Молекулярные ассоциаты адсорбированного CO на атоме металла могут иметь линейную или мостиковые формы:



Адсорбция монооксида углерода протекает также и на оксидах, входящих в состав катализатора.

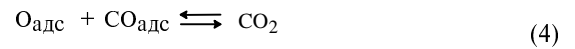
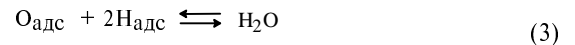
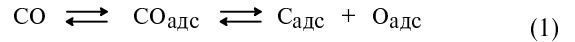
Далее протекает диссоциация адсорбированных молекул CO при взаимодействии с металлической поверхностью:



Условия диссоциации ассоциатов на разных металлах различны. Так, для ассоциатов на атоме Fe диссоциация CO наблюдается при комнатной температуре, а ассоциатов на Co — при температурах ниже 200 °C.

Адсорбция водорода на металлах в синтезе Фишера–Тропша может быть как молекулярной, так и диссоциативной. Состояние водорода в момент взаимодействия с CO остается до конца не выясненным.

По мнению авторов [80, 81], характер адсорбции CO в большей степени определяет активность и селективность катализатора. При адсорбции CO и H₂ возможны следующие превращения [82]:



Вероятность протекания реакций (3) и (4) определяется природой металла катализатора: на кобальтовых катализаторах преимущественно протекает реакция (3), на железных — реакция (4).

В работе [83] показано, что на поверхности кобальтовых катализаторов могут присутствовать активные центры двух типов — А и Б (рис. 3).

Центрами типа А являются кристаллиты металлического кобальта. На металлическом кобальте в результате диссоциативной адсорбции CO генерируется активный поверхностный углерод, взаимодействие которого с водородом ведет к образованию метана.

Центры типа Б содержат металлический кобальт и оксидную составляющую (носитель). На металле протекает молекулярная адсорбция CO с последующим мигрированием адсорбированного CO на носитель. Адсорбированный на носителе CO с водородом дает формильный комплекс CH_xO. При разложении этого интермедиата, мигрирующего на поверхность металла, генерируется радикал CH_x, при последующем взаимодействии которого с водородом образуется метан.

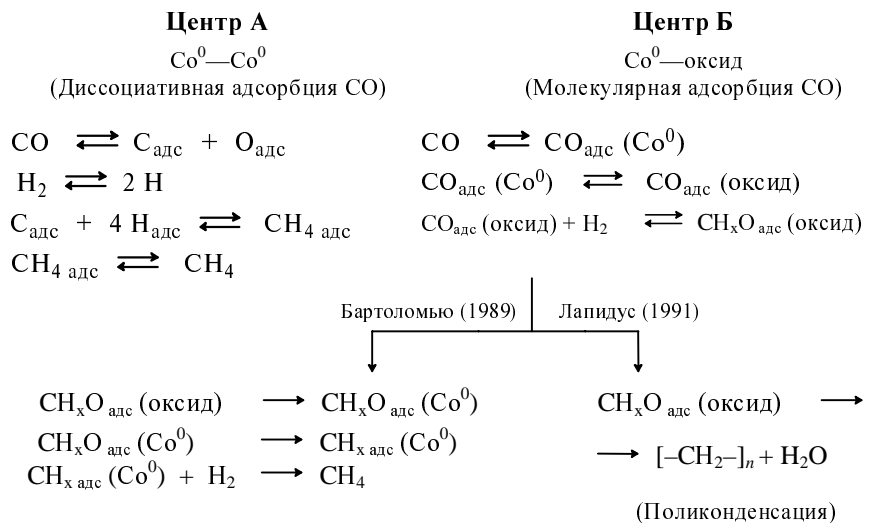
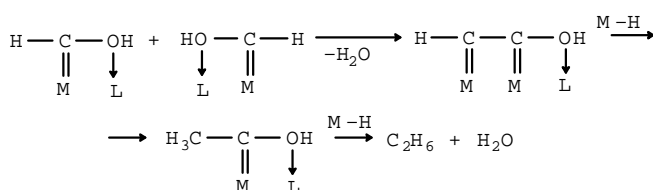


Рис. 3. Активные центры на поверхности кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов из CO и H₂

А.Л. Лapidусом и др. было показано, что центры типа Б ответственны не за метанообразование, а за рост углеводородной цепи [84, 85]. Согласно их представлениям, молекула СО адсорбируется одновременно и на металле Со, и на носителе. Причем металл вследствие взаимодействия с льюисовским кислотным центром носителя находится не в состоянии нулевой степени окисления, а приобретает частичный заряд $Co^{\delta+}$. Адсорбция молекул монооксида углерода на льюисовском кислотном центре L носителя приводит к ослаблению связи С—О, что способствует ускорению гидрирования СО. Образующиеся поверхностные комплексы $HC(M)OH$, связанные с льюисовскими кислотными центрами носителя, взаимодействуют друг с другом, обеспечивая рост углеводородной цепи и получение углеводородов:



Оксидные катализаторы содержат, как правило, кислотные центры не только льюисовской природы, но и бренстедовские кислотные центры. Активность и селективность этих катализаторов зависит от типа и содержания кислотных центров, что определяется природой носителя (оксиды Al_2O_3 , SiO_2 , цеолиты и др.).

Кислотные центры носителя ответственны также за протекание вторичных реакций в синтезе Фишера—Тропша, в частности изомеризации алканов и олефинов, вторичного крекинга высокомолекулярных парафиновых углеводородов, ароматизации. Управление распределением продуктов синтеза Фишера—Тропша возможно путем изменения состава катализаторов, способа его приготовления, типа активного металла, введения модифицирующих добавок.

Таким образом, металлические центры гидрирования СО на поверхности кобальтовых катализаторов ответственны за метанообразование, а металлоксидные центры — за рост углеводородной цепи.

Современные технологии синтеза Фишера—Тропша

Реакторы для синтеза Фишера—Тропша

Одной из основных задач при конструировании реактора синтеза Фишера—Тропша является решение проблемы теплоотвода от слоя катализатора. Реакция Фишера—Тропша высокоэкзотермична, выделяемая теплота в расчете на атом углерода структурной единицы $-CH_2-$ составляет в среднем около 150 кДж [86, 87]. Повышение температуры реакции Фишера—Тропша приводит к снижению селективности процесса (увеличивается образование метана), а также вызывает закоксовывание катализатора и его спекание и в конечном итоге дезактивацию. Чтобы свести к минимуму повышение температуры в слое катализатора, необходимо быстро отводить тепло от частиц катализатора в направлении, перпендикулярном потоку реагентов.

Ведущими зарубежными фирмами созданы реакторы для проведения синтеза Фишера—Тропша с неподвижным и псевдооживленным слоем катализатора.

Достаточно прост в эксплуатации трубчатый реактор, снабженный системой узких длинных трубок, в которые загружается катализатор (рис. 4). Синтез-газ пропускается по трубкам с высокой линейной скоростью, что создает турбулентность газового тока и обеспечивает высокую скорость теплообмена. Межтрубное пространство заполнено теплоносителем, обычно водой, которая на выходе из реактора превращается в пар.

Отметим основные достоинства трубчатых реакторов с неподвижным слоем катализатора. Они могут эксплуатироваться в широком интервале температур независимо от того, являются ли продукты синтеза газообразными или жидкими. Легко решается проблема отделения жидких продуктов от катализатора. Жидкие продукты стекают через слой катализатора и отделяются от отходящего газа в емкости-ловушке нисходящего потока. Поэтому эти реакторы можно применять для производства восков (высокомолекулярных парафиновых углеводородов). В случае проскока H_2S , следы которого могут содержаться даже в очищенном синтез-газе, дезактивации подвергаются только верхние слои катализатора без потери активности его основной части.

Вместе с тем реакторы с неподвижным слоем катализатора имеют существенные недостатки.

Вследствие высокого градиента давлений по высоте реактора возникает необходимость в высокой степени сжатия подаваемого синтез-газа, что соответственно требует больших затрат на компрессию газа.

Скорость реакции Фишера—Тропша определяется диффузией, и интенсивность процесса может быть

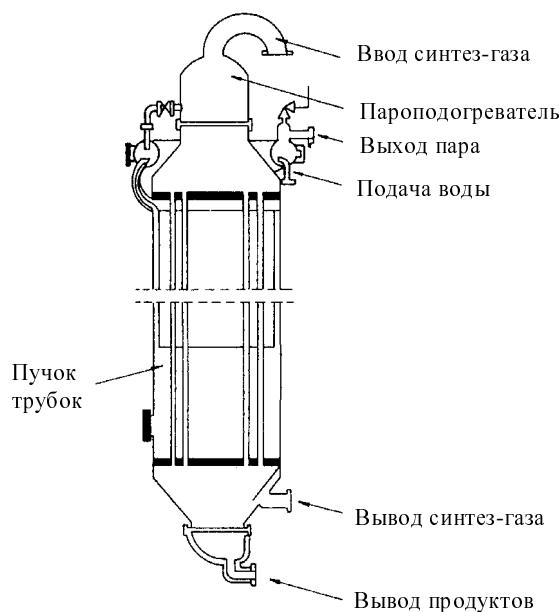


Рис. 4. Трубчатый реактор Фишера—Тропша с неподвижным слоем катализатора

повышена путем снижения размера частиц катализатора. Однако применение катализатора с небольшим размером частиц приводит к увеличению градиента давлений в поперечных сечениях реактора. Поэтому для эффективной работы реактора должно быть обеспечено оптимальное соотношение размера частиц катализатора и градиента давлений.

Сложной и трудоемкой операцией является замена катализатора при его дезактивации. Эта периодически проводимая операция в случае крупногабаритных трубчатых реакторов и достаточно узких трубок требует больших затрат времени, а длительный простой, конечно, приводит к производственным потерям.

Наконец, из-за сложности конструирования таких реакторов стоимость их высокая.

Альтернативный путь быстрой теплопередачи — это перемещение частиц в теплоносителе. Этот путь реализуется в реакторах с псевдооживленным слоем катализатора (рис. 5). Катализаторы на основе железа, применяемые в реакторах фирмы «Sasol», имеют большую плотность и для достижения турбулентности взвешенного слоя требуется высокая скорость газа. При высокой скорости газа его поверхностная пленка на частицах минимальная, что снижает ограничение диффузии на поверхностях частиц и стенках теплообменников. Трение взвешенных частиц также сводит к минимуму поверхностную пленку газа или жидкости на поверхности теплообмена. Теплообмену способствуют и частые столкновения горячих частиц катализатора со стенками трубок теплообменника. Сочетание всех этих факторов обеспечивает намного более высокую эффективность теплообмена в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора, чем в реакторе с неподвижным слоем. Для реактора с псевдооживленным слоем катализатора область теплообмена меньше. Важно также, что в реакторе этого типа с увеличением скорости газа перепад давлений не растет. В данном случае перепад давлений в реакторе пропорционален массе псевдооживляемого катализатора.

В промышленных реакторах со взвешенным слоем катализатора достаточно высокая линейная скорость также обеспечивает турбулентный режим, происходит быстрая циркуляция с перемешиванием. В результате этого реакционная зона близка к изотермической.

Благодаря тому, что псевдооживленный слой твердых частиц подобно жидкости обладает текучестью, появляется возможность добавлять порции свежего катализатора в реактор, а старый, отработанный катализатор выводить из реакционной зоны без остановки процесса. Таким образом, можно уменьшить средний срок пребывания катализатора в реакционной зоне и, как результат, проведение синтеза в условиях достаточно работоспособного катализатора обеспечивает высокую конверсию газа. Простота вывода и добавления катализатора позволяет значительно сократить «возвратное» время для реактора (с момента прекращения работы до начала работы).

К существенным недостаткам рассматриваемого типа реактора, особенно реактора, работающего в режиме циркуляции катализатора, относится трудность максимально полного выделения частиц катализатора из отходящего газа из-за очень малого их размера (менее 100 мкм). Для отделения частиц катализатора используют циклоны, устанавливаемые после реактора. Однако даже при степени разделения более 99% потеря катализатора в циклонах все же значительна. Поэтому необходимо устанавливать дополнительно масляные скрубберы для улавливания пыли катализатора, что, естественно, ведет к увеличению капитальных затрат. Для повышения эффективности этапа выделения частиц катализатора из отходящего газа предложено использовать пористые металлические фильтры.

Поскольку в реакторе с циркуляцией катализатора линейная скорость псевдооживленного слоя в рабочей зоне очень высока, что вызывает эрозию из-за абразивного действия железного катализатора, то требуется покрытие стенок реактора в этой зоне защитным

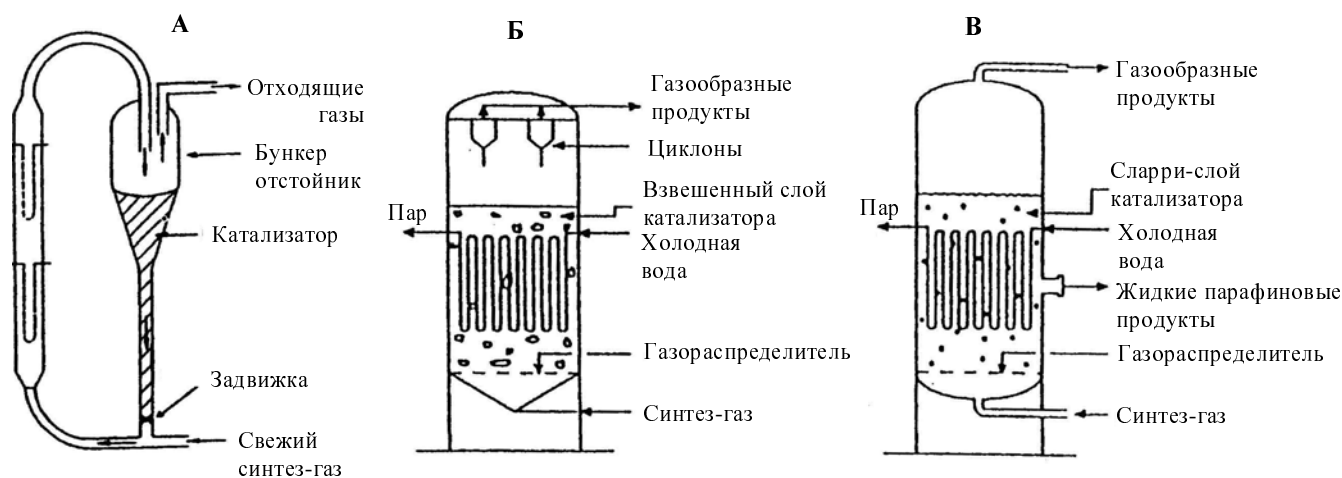


Рис. 5. Реакторы Фишера—Тропша с псевдооживленным слоем катализатора:

А — реактор CFB (с циркулирующим взвешенным слоем катализатора); Б — «кипящий» или FFB реактор (с неподвижным взвешенным слоем катализатора); В — сларри-реактор с пузырьковым (пенящимся) слоем катализатора. Реакторы типа А и Б — с двухфазными системами: газ и твердый катализатор, реактор В — с трехфазной системой: газ, проходящий через жидкость, в которой взвешены частицы твердого катализатора. Схемы реакторов представлены в разных масштабах, реактор CFB примерно в три раза выше, чем FFB и сларри-реактор

слоем керамики. Наличие такой зоны и необходимость ее регулярного технического освидетельствования увеличивают затраты на проведение процесса и время простоя реактора.

Сларри-реактор — другая версия реактора с псевдооживленным слоем катализатора. Здесь малые частицы катализатора суспендированы в жидкой фазе, через которую барботирует газ, так что псевдооживленный слой катализатора существует в трехфазной системе. Этот вариант процесса Фишера—Тропша применяется для производства высокомолекулярных восков, которые в условиях синтеза находятся в жидком состоянии. Преимущества сларри-реакторов по сравнению с реакторами с неподвижным слоем катализатора следующие.

Затраты на конструирование сларри-реакторов с производительностью, эквивалентной производительности трубчатых реакторов, значительно меньше. Перепад давления в сларри-реакторе ниже и, следовательно, меньше затраты на компримирование газа. Для реакторов с псевдооживленным слоем катализатора добавление свежего и выведение старого катализатора является простой операцией. Сларри-слой катализатора более изотермичен, чем неподвижный слой катализатора. Жидкий парафин, в котором суспендированы частицы катализатора, поглощает теплоту реакции, так что зоны перегрева катализатора не возникают. Благодаря этому процесс Фишера—Тропша можно проводить при более высокой температуре. Интервал рабочих температур сларри-реактора определяется поведением парафина: при низкой температуре он становится очень вязким, а при температуре выше 280 °С начинается процесс гидрокрекинга, что приводит к уменьшению количества парафинов.

Основная трудность при получении высокомолекулярных углеводородов в сларри-реакторе связана с необходимостью их отделения от катализатора.

Сопоставление технологий «газ в жидкость», используемых в производстве углеводородов

На рис. 6—10 приведены принципиальные схемы шести технологий производства химических продуктов по синтезу Фишера—Тропша [88]: базовой технологии Фишера—Тропша, технологий Sasol, Exxon AGC-21, BP-Amoco, Syntroleum и процесса DOE на керамических мембранах. Здесь же представлен вклад каждой стадии в стоимость производимых жидких продуктов в \$/bbl (долл/баррель).

На первой ступени базовой технологии, технологий Sasol и Exxon осуществляется производство кислорода из воздуха (криогенное сжижение воздуха с последующей отгонкой азота). Для других трех технологий установка сепарации воздуха не требуется по следующим причинам. В процессе BP-Amoco синтез-газ генерируется с применением только метана парового риформинга. В технологии Syntroleum при получении синтез-газа вместо O₂ используют воздух. В процессе DOE отдельного производства кислорода не предусмотрено. Кислород отделяют от других компонентов воздуха одновременно с производством синтез-газа.

Вторая ступень базовой технологии Фишера—Тропша и технологии Sasol — парциальное окисление метана. В этом процессе катализатор не применяется. По другому варианту базовой технологии проводится паровой риформинг смеси перегретого пара с CH₄ на неподвижном слое катализатора в стальных трубках. На заводе «Moss Bay Sasol» осуществляют комбинацию парциального окисления и парового риформинга, называемого автотермальным риформингом.

Ступень 1 Получение O ₂	Ступень 2 Получение синтез-газа		Ступень 3 Синтез Фишера-Тропша	Ступень 4 Облагораживание продуктов
\$/барр.	\$/барр.		\$/барр.	\$/барр.
Покупные материалы, энергия 2,75	Покупные материалы, энергия 2,75	Покупные материалы, энергия 3,50	Покупные материалы, энергия 2,30	Покупные материалы, энергия 1,30
Постоянная составляющая 0,40	Постоянная составляющая 0,40	Постоянная составляющая 3,70	Постоянная составляющая 3,70	Постоянная составляющая 3,00
Σ 3,15	Σ 3,15	Σ 7,20	Σ 6,00	Σ 4,30

Рис. 6. Схема базовой технологии Фишера—Тропша

Ступень 1 Получение O ₂	Ступень 2 Получение синтез-газа	Ступень 3 Синтез Фишера—Тропша	Ступень 4 Облагораживание продуктов
\$/барр.	\$/барр.	\$/барр.	\$/барр.
Покупные материалы, энергия 1,25 Постоянная составляющая 0,20 Σ 1,45	Покупные материалы, энергия 3,35 Постоянная составляющая 1,50 Σ 4,85	Покупные материалы, энергия 2,30 Постоянная составляющая 3,70 Σ 6,00	Покупные материалы, энергия 1,30 Постоянная составляющая 3,00 Σ 4,30

Рис. 7. Схема технологии Sasol

Ступень 1 Получение O ₂	Ступень 2 Получение синтез-газа	Ступень 3 Синтез Фишера-Тропша	Ступень 4 Облагораживание продуктов
\$/барр.	\$/барр.	\$/барр.	\$/барр.
Покупные материалы, энергия 2,50 Постоянная составляющая 0,40 Σ 2,90	Покупные материалы, энергия 2,25 Постоянная составляющая 1,00 Σ 3,25	Покупные материалы, энергия 1,55 Постоянная составляющая 2,48 Σ 4,03	Покупные материалы, энергия 1,30 Постоянная составляющая 3,00 Σ 4,30

Рис. 8. Схема технологии Exxon AGC-21

Ступень 1 Получение O ₂	Ступень 2 Получение синтез-газа	Ступень 3 Синтез Фишера-Тропша	Ступень 4 Облагораживание продуктов																							
Нет завода по разделению воздуха																										
	<table border="0"> <tr><td colspan="2" style="text-align: right;">\$/барр.</td></tr> <tr><td>Покупные материалы, энергия</td><td style="text-align: right;">2,25</td></tr> <tr><td>Постоянная составляющая</td><td style="text-align: right;">2,00</td></tr> <tr><td>Σ</td><td style="text-align: right;">4,25</td></tr> </table>	\$/барр.		Покупные материалы, энергия	2,25	Постоянная составляющая	2,00	Σ	4,25	<table border="0"> <tr><td colspan="2" style="text-align: right;">\$/барр.</td></tr> <tr><td>Покупные материалы, энергия</td><td style="text-align: right;">2,30</td></tr> <tr><td>Постоянная составляющая</td><td style="text-align: right;">3,70</td></tr> <tr><td>Σ</td><td style="text-align: right;">6,00</td></tr> </table>	\$/барр.		Покупные материалы, энергия	2,30	Постоянная составляющая	3,70	Σ	6,00	<table border="0"> <tr><td colspan="2" style="text-align: right;">\$/барр.</td></tr> <tr><td>Покупные материалы, энергия</td><td style="text-align: right;">1,30</td></tr> <tr><td>Постоянная составляющая</td><td style="text-align: right;">3,00</td></tr> <tr><td>Σ</td><td style="text-align: right;">4,30</td></tr> </table>	\$/барр.		Покупные материалы, энергия	1,30	Постоянная составляющая	3,00	Σ
\$/барр.																										
Покупные материалы, энергия	2,25																									
Постоянная составляющая	2,00																									
Σ	4,25																									
\$/барр.																										
Покупные материалы, энергия	2,30																									
Постоянная составляющая	3,70																									
Σ	6,00																									
\$/барр.																										
Покупные материалы, энергия	1,30																									
Постоянная составляющая	3,00																									
Σ	4,30																									

Рис. 9. Схема технологии ВР-Амосо

Ступень 1 Получение O ₂	Ступень 2 Получение синтез-газа	Ступень 3 Синтез Фишера-Тропша	Ступень 4 Облагораживание продуктов																							
Нет завода по разделению воздуха																										
	<table border="0"> <tr><td colspan="2" style="text-align: right;">\$/барр.</td></tr> <tr><td>Покупные материалы, энергия</td><td style="text-align: right;">2,00</td></tr> <tr><td>Постоянная составляющая</td><td style="text-align: right;">1,50</td></tr> <tr><td>Σ</td><td style="text-align: right;">3,50</td></tr> </table>	\$/барр.		Покупные материалы, энергия	2,00	Постоянная составляющая	1,50	Σ	3,50	<table border="0"> <tr><td colspan="2" style="text-align: right;">\$/барр.</td></tr> <tr><td>Покупные материалы, энергия</td><td style="text-align: right;">0,80</td></tr> <tr><td>Постоянная составляющая</td><td style="text-align: right;">2,25</td></tr> <tr><td>Σ</td><td style="text-align: right;">3,05</td></tr> </table>	\$/барр.		Покупные материалы, энергия	0,80	Постоянная составляющая	2,25	Σ	3,05	<table border="0"> <tr><td colspan="2" style="text-align: right;">\$/барр.</td></tr> <tr><td>Покупные материалы, энергия</td><td style="text-align: right;">0,80</td></tr> <tr><td>Постоянная составляющая</td><td style="text-align: right;">2,25</td></tr> <tr><td>Σ</td><td style="text-align: right;">3,05</td></tr> </table>	\$/барр.		Покупные материалы, энергия	0,80	Постоянная составляющая	2,25	Σ
\$/барр.																										
Покупные материалы, энергия	2,00																									
Постоянная составляющая	1,50																									
Σ	3,50																									
\$/барр.																										
Покупные материалы, энергия	0,80																									
Постоянная составляющая	2,25																									
Σ	3,05																									
\$/барр.																										
Покупные материалы, энергия	0,80																									
Постоянная составляющая	2,25																									
Σ	3,05																									

Рис. 10. Схема технологии Syntroleum

Ступень 1 Получение O ₂	Ступень 2 Получение синтез-газа	Ступень 3 Синтез Фишера-Тропша	Ступень 4 Облагораживание продуктов
Нет завода по разделению воздуха			
	\$/барр.	\$/барр.	\$/барр.
	Покупные материалы, энергия 2,75 Постоянная составляющая 0,40 Σ 3,15	Покупные материалы, энергия 2,30 Постоянная составляющая 3,70 Σ 6,00	Покупные материалы, энергия 1,30 Постоянная составляющая 3,00 Σ 4,30

Рис. 11. Схема процесса DOE на керамических мембранах

По технологии Exxon процессы парциального окисления метана и парового риформинга совмещают в одном крупногабаритном реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора, который заменяет несколько реакторов меньшего размера (в целях экономии).

В производстве по технологии BP-Амосо для проведения парового риформинга используется компактный трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора (реакторы этого типа имеют определенные преимущества в обеспечении теплоотвода).

По технологии Syntroleum проводится автотермальный риформинг с использованием воздуха вместо O₂ (азот как побочный продукт направляется дальше в процесс).

В процессе DOE воздух проходит через керамическую мембрану, где осуществляется реакция кислорода воздуха с CH₄ с образованием синтез-газа.

Третьей ступенью всех технологий является синтез Фишера—Тропша. В базовом процессе синтез из водорода и монооксида углерода протекает на неподвижном слое железного или кобальтового катализатора. В сларри-реакторе Sasol реакция протекает в трехфазной системе: пузырьки синтез-газа проходят через смесь высокомолекулярных парафинов (восков) и частиц железного катализатора. По этой технологии получают парафины.

В процессе Exxon синтез проводят в мультифазном сларри-реакторе с кобальтовым катализатором. Эта технология также применяется для производства высокомолекулярных парафинов (восков), образование низкомолекулярных газообразных продуктов и воды ограничено.

В процессе Syntroleum применяется реактор Фишера—Тропша с псевдоожиженным слоем кобальтового катализатора. Реакция протекает при смешивании частиц катализатора с синтез-газом, затем катализатор отделяется от продуктов. В данном процессе рост уг-

леводородных цепей лимитирован, образование чрезмерного количества высокомолекулярных парафинов затруднено.

На четвертой ступени всех шести технологий проводится гидрокрекинг продуктов синтеза с целью их облагораживания и последующее разделение ректификацией. На установке гидрокрекинга высокомолекулярные парафины в присутствии водорода расщепляются с образованием углеводородов меньшей молекулярной массы. Гидрокрекингу подвергаются парафиновые углеводороды C_nH_{2n+2}, n ≥ 20. При насыщении олефинов водородом образуются парафины и изопарафины. Для процесса Syntroleum требуется установка гидрокрекинга меньших размеров, так как по этой технологии производится меньше высокомолекулярных парафиновых углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fishher F., Tropsch H. Brenschtoff-Chem., № 7, S. 276.
2. Патент Германии № 484337, 1925 г.
3. Патент Германии № 524468, 1926 г.
4. Fishher F., Tropsch H. Brenschtoff-Chem., 1939, v. 20, 41, 221, 247.
5. Pichler H. Advances in catalysis. Bd. 4. New York: Academic Press. 1952.
6. Патент Германии № 736307, 1943 г., № 755822, 1938 г., № 946437, 1939 г.
7. Keith P.C. Oil Gas J., 1946, v. 45, p. 102.
8. Pichler H. Brenschtoff-Chem., 1949, v. 30, p. 105.
9. Патент США № 2598647, 1947 г., № 2543327, 1947 г., № 2640844, 1947 г.
10. Стопч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. М.: Издательство ИЛ, 1954.
11. Anderson R.B. The Fischer-Tropsch Synthesis. Academic Press. 1984.
12. Химические вещества из угля. Под ред. Ю. Фальбе. М.: Химия, 1980.
13. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Химия каталитического гидрирования СО. М.: Мир, 1987.

14. Ishihara T., Eguchi K., Arai H. Appl. Catal., 1988, v. 40, p. 87.
15. Сливинский Е.В., Кузьмин А.Е., Клигер Г.А., Макаров М.Г., Вытнова Л.А., Боголепова Е.И., Куркин В.И., Шуйкин А.Н., Абрамова А.В. Нефтехимия, 2001, т. 41, с. 118.
16. Сливинский Е.В., Каган Ю.Б., Розовский А.Я., Крюков Ю.Б. Кинетика и катализ, 1961, т. 2, с. 55.
17. Сливинский Е.В., Войцеховский Ю.П., Румянцев В.Ю., Розовский А.Я., Локтев С.М. Там же, 1986, т. 27, с. 1511.
18. Розовский А.Я. Катализаторы и реакционная среда. М.: Наука, 1988.
19. Schulz H., Schaub G., Klays M., Riedel T. Appl. Catal. A: Gen., 1999, v. 186, p. 215.
20. Matsumoto H., Bennett C.O. J. Catal., 1978, v. 53, p. 331.
21. Dwyer D.J., Somorjai G.A. Ibid., 1978, v. 52, p. 291.
22. Ott G.L., Fleisch J., Deglass W.H. Ibid., 1980, v. 65, p. 253.
23. Niemantsverdriet J.W., van der Kraan A.M. Ibid., 1981, v. 72, p. 385.
24. Reymond J., Meriaudeau P., Teichner S.J. Ibid., 1982, v. 75, p. 39.
25. Dictor R.A., Bell A.T. Ibid., 1986, v. 97, p. 121.
26. Mc Donald M.A., Storm D.A., Boudart M. Ibid., 1986, v. 102, p. 386.
27. Krebs H.J., Bonsel H.P., Schwarting W., Gafner G. Ibid., 1981, v. 72, p. 199.
28. Soled S., Iglesia B., Fiato R.A. Catal. Lett., 1990, v. 7, p. 271.
29. Amelse J.A., Schwartz L.H., Butt J.B. J. Catal., 1981, v. 72, p. 95.
30. Butt J.B. Catal. Lett., 1990, v. 7, p. 83.
31. Schulz H., Zhigin N., Ousmanov F. Catal. Today, 2002, v. 71, p. 351.
32. Хоанг Чонг Ием, Хлебникова Т.М., Липидус А.Л. Нефтехимия, 1984, т. 24, с. 382.
33. Липидус А.Л., Крылова А.Ю., Казанский В.Б., Боровков В.Ю., Зайцев А.В., Козлова Г.В., Зукал А., Ратхоуски И., Янчалкова М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1991, с. 2444.
34. Липидус А.Л., Крылова А.Ю., Кондратьев Л.Т., Абрамова Т.В., Соминский С.Д. Там же, 1988, с. 994.
35. Крылова А.Ю., Липидус А.Л., Зукал А., Козлова Г.В., Кондратьев Л.Т., Жук М.И., Ратхоуски И., Капичка И., Янчалкова М. Там же, 1990, с. 1709.
36. Липидус А.Л., Крылова А.Ю., Капур М.П., Леонгардт Е.В., Фасман А.Б., Михайленко С.Д. Там же, 1992, с. 60.
37. Крылов О.В., Морозова О.С., Хоменко Т.И. Кинетика и катализ, 1995, т. 35, с. 805.
38. Arcuri K.B., Schwartz L.H., Piotrowski R.D., Butt J.B. J. Catal., 1984, v. 85, p. 34.
39. Lin T.A., Schwartz L.H., Butt J.B. Ibid., 1986, v. 97, p. 177.
40. Butt J.B. Catal. Lett., 1990, v. 7, p. 83.
41. Schulz H., Erich E., Gorre H., van Steen E. Ibid., 1990, v. 7, p. 157.
42. Itoh H., Kikuchi E. Appl. Catal., 1990, v. 67, p. 1.
43. Venter J.J., Vannice M.A. Catal. Lett., 1990, v. 7, p. 219.
44. Rankin J.L., Bartholomew C.H. J. Catal., 1986, v. 100, p. 525.
45. Tau L.-M., Dabbagh H., Bao S., Davis B.H. Catal. Lett., 1990, v. 7, p. 127.
46. Itoh H., Hosaka H., Ono T., Kikuchi E. Appl. Catal., 1988, v. 40, p. 53.
47. Крылова А.Ю., Липидус А.Л., Зукал А., Ратхоуски И., Янчалкова М., Козлова Г.В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1991, с. 2450.
48. Vanhove D., Makambo L., Blanchard M. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1979, p. 605.
49. Vanhove D., Zhuyong Z., Makambo L., Blanchard M. Appl. Catal., 1984, v. 9, p. 327.
50. Vannice M.A., Garten R.L. J. Catal., 1980, v. 66, p. 242.
51. Burch R., Flambar A.R. Ibid., 1982, v. 78, p. 389.
52. Bartholomew C.H., Lee W.-H. Stud. Surf. Sci. and Catal., 2000, v. 130, p. 1151.
53. Липидус А.Л., Новак З., Савельев М.М., Люкке Б., Циммерман Т., Пирожков С.Д., Манек Х.Э., Соминский С.Д., Гар Л.Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1990, с. 1707.
54. Routsma M.L., Elek L.F., Ibarbia P.A., Risch A.P., Rabo J.A. J. Catal., 1978, v. 52, p. 157.
55. Кузнецова Л.И., Нгуен Куанг Гуинь, Суздорф А.Р., Бейлин Л.А., Шпиро Е.С., Миначев Х.М. Кинетика и катализ, 1989, т. 30, с. 944.
56. Wenter J., Kaminsky M., Geoffroy G.L., Vannice M.A. J. Catal., 1987, v. 105, p. 155.
57. Venter J.J., Vannice M.A. Catal. Lett., 1990, v. 7, p. 219.
58. Zhang J.-L., Ren L., Chen J.-G., Sun Y.-N. Acta Phys.-Chim. Sin., 2002, v. 18, p. 260.
59. Ernst B., Hindermann J.-P., Kienneman A. Bulg. Chem. Commun., 1998, v. 30, p. 37.
60. Kraut M., Baerns M. Appl. Catal. A: Gen., 1999, v. 186, p. 189.
61. Tsubaki N., Sun S., Fujimoto K. J. Catal., 2001, v. 199, p. 236.
62. Сливинский Е.В., Кузьмин А.Е., Абрамова А.В., Клигер Г.А., Локтев С.М. Нефтехимия, 1998, т. 38, № 4, с. 243.
63. Вытнова Л.А., Клигер Г.А., Боголепова Е.И., Шуйкин А.Н., Куркин В.И., Кузьмин А.Е., Сливинский Е.В., Заикин В.Г. Там же, 2001, № 3, с. 201.
64. Ma J., Fan W., Yang H., Li R., Xie K. China J. Mol. Catal., 2000, v. 14, p. 133.
65. Iglesia E., Soled S.L., Baumgartner J.E., Reyes S.C. J. Catal., 1995, v. 153, p. 108.
66. Kikuchi E., Sorita R., Takahashi H., Matsuda T. Appl. Catal. A: Gen., 1999, v. 186, p. 189.
67. Вытнова Л.А., Сливинский Е.В., Клигер А., Боголепова Е.И., Шуйкин А.Н., Алексин В.П., Мордовин В.П. Сб. научн. докл. III Междунар. совещания по проблемам энергоаккумуляции и экологии. М.: ИМАШ РАН, 2002, с. 327.
68. Тихов С.Ф., Куркин В.И., Садыков В.А., Сливинский Е.В., Дятлова Ю.Н., Кузьмин А.Е., Боголепова Е.И., Цыбуля С.В., Калинин А.В., Мордовин В.П. Нефтехимия, 2003, т. 43, № 6, с. 417.
69. Каган Ю.Б., Башкиров А.Н., Крюков Ю.Б., Локтев С.М. Химия и технология топлив и масел. 1958. № 3. с. 14.
70. Башкиров А.Н., Крюков Ю.Б., Каган Ю.Б. Докл. АН СССР, 1949, т. 67, с. 1029.
71. Башкиров А.Н., Каган Ю.Б., Крюков Ю.Б. Докл. АН СССР, 1951, т. 79, с. 275.
72. Локтев С.М., Башкиров А.Н., Сливинский Е.В., Звездкина Л.И., Каган Ю.Б. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 2, с. 217.
73. Крюков Ю.Б., Башкиров А.Н., Либеров Л.Г., Фридман Р.А. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 1, с. 107.
74. Крюков Ю.Б., Башкиров А.Н., Бутюгин В.К., Либеров Л.Г., Степанова Н.Д. Докл. АН СССР, 1958, т. 119, № 6, с. 1152.
75. Каган Ю.Б., Исагулянц Г.В., Жилин В.А., Либеров Л.Г., Грейш А.А., Крюков Ю.Б., Локтев С.М., Башкиров А.Н. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 6, с. 1518.
76. Липидус А.Л., Пирожков С.Д., Капкин В.Д., Крылова А.Ю. Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1987, с. 93.
77. Каган Ю.Б., Локтев С.М., Розовский А.Я., Сливинский Е.В., Войцеховский Ю.И. Нефтехимия, 1988, т. 28, № 5, с. 579.
78. Puskas I., Hurburt R.S., Pauls R.E. J. Catal., 1993, v. 139, p. 591.
79. Липидус А.Л., Крылова А.Ю. Росс. хим. ж. (Ж. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2000, т. 44, № 1, с. 43–56.
80. Липидус А.Л., Пирожков С.Д., Капкин В.Д., Крылова А.Ю. Итоги науки и техники. Сер. Технология органических веществ. М.: ВИНТИ, 1987, т. 13, с. 158.
81. Крылов О.В., Матышак В.А. Успехи химии, 1995, т. 64, № 1, с. 66.
82. Unmuth E. E., Schwartz L.H., Butt J.B. J. Catal., 1980, v. 63, p. 404.
83. Lee W.H., Bartholomew C.H. Ibid., 1989, v. 120, p. 256.
84. Миначев Х.М., Липидус А.Л., Крылова А.Ю. Химия твердого топлива, 1993, № 6, с. 7.
85. Липидус А.Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1991, с. 2681.
86. Dry M.E. Applied Catalysis A: General., 1996, v. 138, p. 319.
87. Dry M.E. Catalysis Today, 2002, v. 71, p. 227–241.
88. Alaska Department of Revenue. Oil and Gas J., 31.01.2000.