

УДК 544.4

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЯДОВ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ Co-КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ АСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

© 2023 г. А. Ю. Крылова¹, С. А. Сви́дерский¹, М. В. Куликова¹, А. Л. Лapidус²

¹ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), 119991 Москва, Россия

²РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 119991 Москва, Россия

*e-mail: krylova@ips.ac.ru

**e-mail: sviderskySA@ips.ac.ru

***e-mail: m_kulikova@ips.ac.ru

****e-mail: albert@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 17.07.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 19.07.2023 г.

Изучено влияние обработки кислородом и аммиаком свежевосстановленного кобальтового катализатора на его свойства в синтезе Фишера–Тропша. Показано, что обработка малыми количествами каталитических ядов способствует увеличению селективности катализатора в отношении образования целевых продуктов — углеводородов C₅₊ линейного строения. Наблюдаемый эффект может быть объяснен частичной блокировкой центров прямого гидрирования СО до метана и модифицированием льюисовских кислотных центров. Полученные данные согласуются с концепцией двух-центральной модели поверхности Co-катализаторов синтеза Фишера–Тропша и теорией астехиометрических компонентов каталитических реакций.

Ключевые слова: теория астехиометрических компонентов каталитических реакций, синтез Фишера–Тропша, газовые добавки

DOI: 10.31857/S0023117723060038, EDN: BPPAEA

ВВЕДЕНИЕ

Теория астехиометрических компонентов каталитических реакций [1] была предложена в 1975 г. Я.Т. Эйду́сом, первым заведующим Лаборатории каталитических реакций окислов углерода (ЛКРОУ) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского АН СССР (в настоящее время РАН). Я.Т. Эй́дус создал оригинальное научное направление в области органического синтеза — катализ с участием окислов углерода, получившее мировое признание.

Суть теории астехиометрических компонентов состоит в том, что на протекание реакции могут оказывать влияние компоненты, которые не входят в ее стехиометрическое уравнение. Наиболее очевидным таким компонентом является катализатор. Известно [2], что из синтез-газа (смеси оксида углерода и водорода) путем изменения состава катализатора может быть получен широкий круг органических соединений (жидкие и твердые углеводороды, метанол, жирные спирты,

ДМЭ и др.). Однако теория астехиометрических компонентов рассматривает участие в протекании реакций не катализаторов, а других компонентов, которые могут присутствовать в зоне каталитической реакции в качестве, например, примесей, которые первоначально считались инертными по отношению к основной реакции.

Согласно Я.Т. Эй́дусу [1], влияние астехиометрического компонента выражается в инициировании реакции, в изменении ее кинетики, селективности, механизма и пр. Атомы астехиометрического компонента в отличие от атомов реагентов не входят в молекулы конечных продуктов реакции или входят без соблюдения стехиометрических отношений. Таким образом, эти вещества не входят в стехиометрию реакции, не фигурируют в ее суммарном химическом уравнении и являются посторонними компонентами реакционной системы, в результате чего получили название астехиометрических.

Рассмотрим в качестве наглядного примера реакцию гидрирования олефинов в присутствии

металлических катализаторов. Известно [3, 4], что взаимодействие этилена или его гомологов с водородом в присутствии кобальтового катализатора приводит к образованию соответствующего парафина ($C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ и т.п.). Однако наличие в газовой смеси небольшого количества оксида углерода (0.5–1.5 мол. %) приводит к образованию преимущественно жидких углеводородов ($C_2H_4 + H_2 (+CO) \rightarrow [C_2H_2]_n$ и т.п.) [5]. Такое резкое изменение селективности катализатора было объяснено взаимодействием CO и H_2 с образованием поверхностных метиленовых радикалов [6], которые инициируют полимеризацию олефинов. Эта реакция, открытая Я.Т. Эйдусом и сотр., получила название “СО-иницируемая гидрополимеризация олефинов” [7]. Впоследствии был установлен аналогичный эффект влияния небольших количеств кислорода на продукты взаимодействия водорода и олефинов

Следует отметить, что теория астехиометрических компонентов [1] возникла как следствие изучения в ЛКРОУ каталитических процессов с участием оксида углерода и водорода. Это исследование было продолжено А.Л. Лапидусом, возглавившим лабораторию в 1975 г. В частности, были продолжены исследования по гидрополимеризации олефинов, инициируемой СО [8, 9].

Но наибольшее внимание в течение многих лет было уделено исследованиям в области изучения синтеза Фишера–Тропша (взаимодействия оксида углерода и водорода в присутствии переходных металлов VIII группы). Синтез Фишера–Тропша – вторая (основная) стадия производства синтетических углеводородов – аналогов нефтепродуктов – из альтернативного сырья (угля, горючих сланцев, торфа, биомассы и т.д.). Первой стадией процесса является получение синтез-газа (смеси оксида углерода и водорода). В последние годы синтез Фишера–Тропша вызывает особый интерес как метод утилизации биомассы с получением CO_2 -нейтральных, экологически чистых моторных топлив.

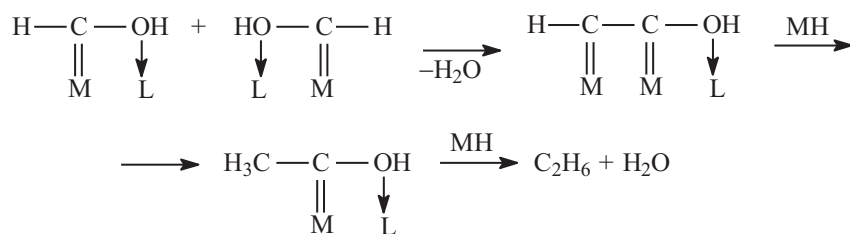
Для реализации синтеза Фишера–Тропша в промышленности в основном применяют кобальтовые катализаторы, позволяющие получать твердые парафины, которые затем подвергают гидроизомеризации с целью производства средних дистиллятов (углеводородов дизельной и керосиновой фракции) [10]. Для получения большего количества целевых продуктов в основном

используют модифицирование катализатора путем введения в его состав разнообразных промоторов (например, оксидов Zr, Ti или Hf [11, 12] или благородных металлов – Ru, Pt [13–15]).

Многолетние исследования в области синтеза Фишера–Тропша позволили А.Л. Лапидусу с сотрудниками предложить механизм этой реакции, включающий участие определенных участков поверхности катализатора в образовании различных углеводородных продуктов [16]. Согласно этому механизму, на поверхности Со-катализаторов присутствуют два типа активных центров. На центрах типа А, представляющих собой кристаллиты металлического Со, происходит диссоциативная адсорбция СО с образованием активного поверхностного углерода, гидрирование которого приводит к образованию метана – побочного продукта синтеза Фишера–Тропша. Центры А катализируют прямое гидрирование СО – метанирование СО ($CO + 3H_2 = CH_4$). Протекание этой реакции неблагоприятно сказывается на глубине превращения синтез-газа в целевые продукты.

Центры типа Б – двухкомпонентные, содержат металлический кобальт и некоторый оксид (роль последнего может играть носитель, а также продукты взаимодействия носителя и промотора или носителя и оксида кобальта). Оксид углерода адсорбируется в молекулярной форме на металлической части центра Б, затем перемещается на оксидную часть, где образует с водородом поверхностный комплекс CH_xO , который участвует в реакции поликонденсации. При этом водород также адсорбируется на металле. Это предположение несколько противоречит более раннему механизму синтеза Фишера–Тропша, предложенному Я.Т. Эйдусом, согласно которому водород не адсорбируется на кобальтовых катализаторах, а если и адсорбируется, то вытесняется с поверхности оксидом углерода, водород реагирует из объема.

Оксидная часть центра Б представляет собой кислотный центр Льюиса (Л.ц.), который воздействует на расположенный рядом металлический кобальт таким образом, что часть электронной плотности металла смещается к носителю [17]. В результате кобальт приобретает частичный положительный заряд ($Co^{\delta+}$). На центре Б оксид углерода адсорбируется в молекулярной форме и, по-видимому, связан одновременно с обеими составляющими центра:



Возможно, что СО адсорбируется на границе раздела фаз кобальт — оксид таким образом, что его атом кислорода оказывается связанным с оксидной частью активного центра. В этом случае наличие кислотного центра Льюиса рядом с границей раздела фаз Со-оксид приводит к ослаблению связи С—О в молекуле оксида углерода и увеличению скорости его гидрирования.

Следует отметить, что роль металлического кобальта в активном центре Б связана не только с адсорбцией СО (который активно адсорбируется и на оксиде кобальта), но также с активацией водорода и его транспортом к центру полимеризации. В случае, если водород может быть доставлен к полимеризационному центру без участия металла (например, при диссоциативной адсорбции C_2H_2 на оксиде [18]), процесс полимеризации радикалов может протекать непосредственно на оксиде.

Согласно предложенному механизму работы кобальтовых катализаторов синтеза Фишера—Тропша, центры А и Б отличаются энергетически: центры А являются более сильными (на них СО адсорбируется в диссоциативной форме), а центры Б — более слабыми (на них СО адсорбируется в молекулярной форме).

Предложенный механизм дает возможность прогнозировать работу кобальтовых катализаторов синтеза Фишера—Тропша и направленно влиять на активность и селективность катализатора путем изменения их состава, например увеличивая на поверхности число центров Б и снижая количество центров А посредством изменения ее фазового состава. При этом возникает вопрос, можно ли повысить эффективность работы уже созданного катализатора, используя дополнительный резерв в виде “газового промотирования”, т.е. путем введения в реакционную зону некоторых газов, оказывающих положительное влияние на протекание процесса образования жидких и твердых углеводородов (C_{5+}). Например, было установлено [19, 20], что введение в зону реакции небольших количеств этилена (до 10–15 мол. %) позволяет повысить выход жидких углеводородов. Однако, по нашему мнению, этилен нельзя считать “чистым” астехиометрическим компонентом, поскольку он включается в растущую углеводородную цепь, а следовательно, входит в состав продуктов реакции, хотя и не в стехиометрических количествах.

Некоторое время назад было установлено влияние добавок аммиака на селективность Со-катализаторов синтеза Фишера—Тропша в оптимальных условиях работы катализатора [21]. Было показано, что добавление небольшого количества аммиака в синтез-газ (менее 1 мол. % NH_3) при 180–200°C приводит к повышению селективности в отношении образования жидких углеводородов.

Аммиак в составе продуктов синтеза не обнаружен, так же как азот и другие его соединения. Причины этого явления не были выявлены.

Следует отметить, что свежевосстановленные кобальтовые катализаторы синтеза Фишера—Тропша по своему составу и свойствам существенно отличаются от катализаторов, работающих в стационарном режиме при оптимальной температуре [22]. Влияние газовых добавок на поведение таких каталитических систем до настоящего времени практически не изучено.

В настоящей работе проведено систематическое исследование влияния кислорода и аммиака на протекание синтеза Фишера—Тропша в присутствии свежевосстановленных кобальтовых катализаторов с целью выяснения влияния этих газов на выход и состав углеводородов C_{5+} (т.е. содержащих более 5 атомов углерода) — целевых продуктов синтеза Фишера—Тропша.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали катализаторы 20% Co/SiO₂, приготовленные методом пропитки. В качестве носителя использовали силикагель марки КСКГ ($S = 333 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 70 \text{ Å}$). Перед нанесением активного компонента носитель прокаливали в токе воздуха 5 ч при 450°C, измельчали и отбирали фракцию 0.1–0.25 мм. Кобальт наносили из водного раствора его нитрата в две стадии (по 10 мас. % за один раз) пропиткой по влагоемкости. После первой пропитки образец подвергали сушке на водяной бане и прокаливанию в токе воздуха в течение 1 ч при 450°C, после второй — только сушке.

Синтез углеводородов проводили в проточной каталитической установке при атмосферном давлении в интервале температур 160–220°C. Использовали кварцевый реактор с внутренним диаметром 20 мм, в который загружали 20 см³ катализатора.

Перед проведением синтеза катализаторы восстанавливали в токе водорода при атмосферном давлении при условиях: 450°C, $CO + 2H_2$ (3000 ч^{-1}), 1 ч.

Синтез углеводородов из СО и H_2 проводили при атмосферном давлении в интервале температур 160–220°C, поднимая температуру на 10°C каждые 5 ч с перерывом на ночь. В ходе эксперимента устанавливали оптимальную температуру синтеза, при которой достигались наибольший выход углеводородов C_{5+} и селективность по этим продуктам.

Исходную смесь и газообразные продукты синтеза анализировали методом ГАХ на хроматографе ЛХМ-80. Детектор — катарометр. Газы-носители — гелий и аргон. Колонки: первая и вторая — молекулярные сита 5 Å (3 м × 3 мм и 2 м × 2 мм

соответственно), третья – порapak Q ($3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$). Первая и вторая колонка (для анализа H_2 , CO и CH_4): изотермический режим, $T = 35^\circ\text{C}$; третья колонка (для анализа CO_2 , $\text{C}_2\text{--C}_4$): температурно-программированный режим, $35\text{--}150^\circ\text{C}$, $12^\circ\text{C}/\text{мин}$. Содержание олефинов в жидких продуктах синтеза определяли по изменению объема пробы до и после обработки концентрированной серной кислотой.

Состав жидких алканов определяли методом ГЖХ на хроматографе “Биохром-1”. Детектор – ПИД, газ-носитель – азот. Колонка: капиллярная (50 м), неподвижная фаза – OV-101. Температурно-программированный режим: $20\text{--}220^\circ\text{C}$, $8^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Оба хроматографа были соединены с персональным компьютером для численной обработки хроматограмм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние обработки различными газами (кислородом, азотом и аммиаком) свежевостановленных катализаторов синтеза Фишера–Тропша изучено на примере $20\%\text{Co}/\text{SiO}_2$.

Обработка кислородом

Изучено влияние количества кислорода, пропущенного через свежевостановленный катализатор $20\%\text{Co}/\text{SiO}_2$, на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H_2 . Учитывая, что свежевостановленные кобальтовые катализаторы являются пирофорными, их обработку проводили смесью $1.5\%\text{O}_2 + \text{N}_2$ при $T = 20^\circ\text{C}$ и о.с. = 3000 ч^{-1} . При этом количество пропущенного кислорода составляло $0\text{--}50 \text{ ммоль/моль Co}$.

Все обработанные катализаторы были активны в синтезе углеводородов из CO и H_2 (табл. 1). В их присутствии образовывались жидкие продукты (углеводороды C_{5+} и вода), а также некоторое количество газов (углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$ и CO_2). Было установлено, что при увеличении количества пропущенного кислорода с 0 до 15 ммоль/моль Co конверсия CO снижалась с 71 до 60% , что свидетельствует о частичном отравлении каталитической системы кислородом, что не является удивительным, поскольку кислород является известным каталитическим ядом для кобальтовых катализаторов. Однако малое количество кислорода, пропущенное через катализатор, по видимому, оказалось недостаточным для полного отравления. Дальнейшее увеличение количества пропущенного кислорода до 50 ммоль/моль Co приводило к некоторому возрастанию этого показателя до 68% , что, возможно, объясняется частичным окислением поверхности с образованием новых оксидных фаз (например, Co_3O_4).

Выход целевых продуктов (углеводородов C_{5+}) после обработки кислородом практически не изменялся, варьируясь в пределах $98\text{--}109 \text{ г/м}^3$ (рис. 1). Если исходить из описанного выше механизма синтеза Фишера–Тропша на кобальтовых катализаторах, то можно предположить, что кислород адсорбируется при комнатной температуре на энергетически слабых центрах полимеризации Б в молекулярной форме. Он десорбируется с этих центров при пропуске синтез-газа и повышении температуры, открывая центры Б для адсорбции реагентов.

Следует отметить, что несмотря на то, что выход жидких продуктов после обработки катализатора кислородом практически не изменялся, селективность образца в отношении их образования возрастала с 73 до 84% при увеличении количества пропущенного кислорода с 0 до 15 ммоль/моль Co (рис. 1). Дальнейшее повышение количества кислорода до 50 ммоль/моль Co приводило к снижению этого показателя до 72% (рис. 1). При этом удельная активность (A) обработанных кислородом образцов была несколько ниже исходной, производительность системы изменялась незначительно и составляла $8\text{--}10 \text{ кг C}_{5+}/\text{м}^3 \text{ кг ч}$. Можно предположить, что этот эффект связан с изменением соотношения продуктов основной реакции – синтеза Фишера–Тропша (углеводородов C_{5+}) – и побочной реакции прямого гидрирования CO (“метанирования CO ”).

При увеличении количества пропущенного кислорода от 0 до 15 ммоль/моль Co выход метана снижался в 1.9 раза – с 21 до 11 г/м^3 (рис. 2), однако дальнейшее повышение количества пропущенного кислорода до 50 ммоль/моль Co приводило к возрастанию выхода метана почти до исходного значения (20 г/м^3). Селективность катализатора по метану проходила через минимум (8%) при обработке катализатора кислородом в количестве 15 ммоль/моль Co . Дальнейшее увеличение количества пропущенного кислорода до 50 ммоль/моль Co приводило к росту селективности по метану до первоначальной величины (рис. 2).

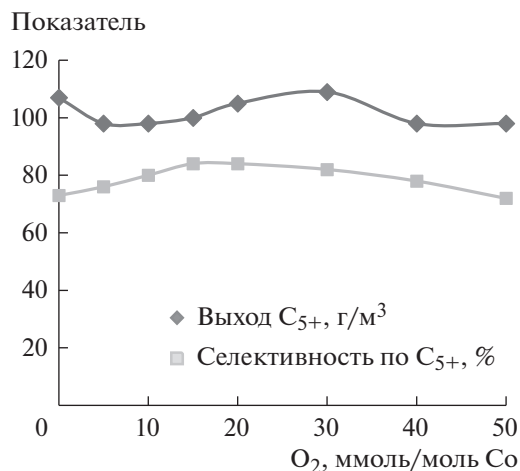
Выход других газообразных продуктов – углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$ и CO_2 – также был минимален при обработке катализатора относительно небольшим количеством кислорода ($15 \text{ ммоль O}_2/\text{моль Co}$) и составлял 7 и 5 г/м^3 соответственно, что в $2.5\text{--}2.7$ раза ниже исходной величины для необработанного образца (рис. 3).

Количество кислорода, пропущенного через каталитическую систему $20\%\text{Co}/\text{SiO}_2$, влияло не только на селективность образования жидких углеводородов, но и на фракционный и групповой составы жидких продуктов синтеза (табл. 1). Катализат, образовывавшийся в присутствии всех обработанных образцов, содержал в основном

Таблица 1. Влияние обработки катализатора 20% Co/SiO₂ кислородом (смесь 1.5 мол. % O₂+N₂) на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H₂

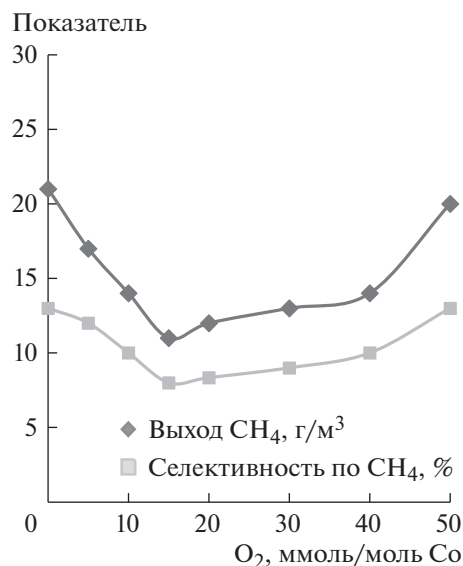
O ₂ , ммоль/моль Со	K _{CO} , %	A × 10 ⁶ , мольСО/гСо с	P, кгC ₅₊ /м ³ кт ч	Состав углеводородов C ₅₊ , %			Состав н-алканов, %			ШФ- альфа	н/изо
				алкены	н-алканы	изо- алканы	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉ +		
0	71	1.3	9.9	8	61	30	64	31	5	0.78	2.0
5	64	1.2	9.2	8	73	19	54	37	9	0.82	3.8
10	66	1.2	8.9	9	71	20	52	38	10	0.83	3.5
15	60	1.0	8.9	9	74	18	49	39	11	0.84	4.2
20	63	1.1	9.6	9	72	20	54	37	9	0.82	3.7
30	64	1.1	10.0	8	75	16	52	38	10	0.83	4.6
40	64	1.1	8.9	9	72	19	54	37	9	0.82	3.9
50	68	1.2	8.9	9	69	22	57	35	8	0.81	3.2

нормальные алканы фракции C₅–C₁₀, доля которых после обработки кислородом возросла с 61 до 72–74%. При этом доля изоалканов в продуктах синтеза значительно снижалась для образцов, обработанных 15–30 ммоль O₂/моль Со отношение н/изо в составе алканов превышало аналогичный показатель для необработанного катализатора в 2 раза. Содержание олефинов изменялось незначительно и составляло 8–9%. При увеличении количества пропущенного кислорода с 0 до 15 ммоль/моль Со фактор роста углеводородной цепи (ШФ-альфа) возрастал от 0.78 до 0.84, дальнейшее повышение количества пропущенного кислорода до 50 ммоль/моль Со приводило к снижению этой величины до 0.81 (табл. 1).

**Рис. 1.** Влияние количества пропущенного кислорода на выход углеводородов C₅₊ и селективность их образования (смесь кислород–азот).

Таким образом, обработка катализатора 20% Co/SiO₂ малым количеством кислорода оказывала значительное влияние на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H₂. Оптимальное соотношение основных характеристик образца достигалось при его обработке 15 ммоль O₂/моль Со: селективность по C₅₊ 82%; селективность по метану 7%; отношение н/изо в составе алканов 4.2; фактор роста углеводородной цепи 0.84.

Поскольку ранее было установлено, что азот не является абсолютно инертным газом по отношению к кобальтовым катализаторам синтеза Фишера–Тропша [23] и способен адсорбировать-

**Рис. 2.** Влияние количества пропущенного кислорода на выход метана и селективность его образования (смесь кислород–азот).

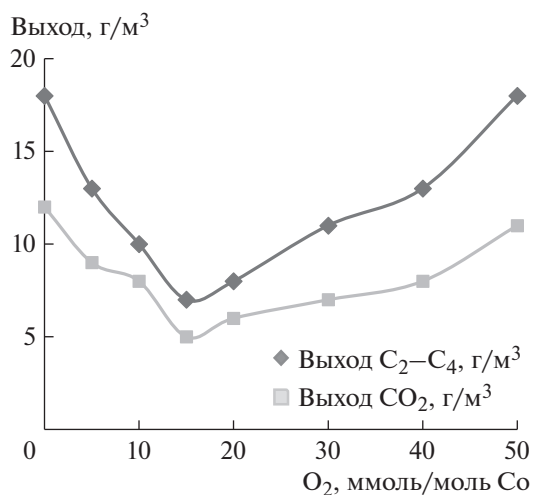


Рис. 3. Влияние количества пропущенного кислорода на выход углеводородов C₂–C₄ и CO₂ (смесь кислород–азот).

ся на поверхности катализатора, оказывая влияние на адсорбцию кислорода, было проведено изучение обработки образцов 20% Co/SiO₂ смесью кислорода с инертным газом (гелием) на их свойства в синтезе углеводородов из CO и H₂. Обработку проводили смесью 1.5% O₂ + He при T = 20°C и о.с. = 3000 ч⁻¹. При этом количество пропущенного кислорода составляло 0–25 ммоль/моль Co.

Как было установлено, основные эффекты, обнаруженные при обработке катализатора 20% Co/SiO₂ кислород–гелиевой смесью, мало отличались от описанных выше результатов по влиянию обработки кислород–азотной смесью. Так, обработка катализатора 20% Co/SiO₂ кислород–гелиевой смесью не оказывала существенного влияния на конверсию CO, активность и произ-

водительность изученной каталитической системы (табл. 2).

Выход жидких углеводородов также практически не изменялся при изменении количества пропущенного O₂ (рис. 4). Однако следует отметить, что селективность образца по углеводородам C₅+ при увеличении количества пропущенного кислорода с 0 до 5 ммоль/моль Co возрастала от 73 до 78%. Дальнейшее повышение количества кислорода до 25 ммоль/моль Co приводило к снижению этого показателя до 72%. Отмеченные изменения селективности системы по жидким углеводородам объяснялись, по-видимому, значительным изменением выходов газообразных продуктов синтеза.

При увеличении количества пропущенного кислорода от 0 до 5 ммоль/моль Co выход метана снижался в 1.5 раза — с 21 до 14 г/м³ (рис. 5). Дальнейшее повышение количества кислорода до 25 ммоль/моль Co приводило к возрастанию выхода метана почти до исходного значения (20 г/м³). Селективность системы по метану проходила через минимум (9%) при обработке катализатора 5 ммоль O₂/моль Co. Дальнейшее повышение количества пропущенного кислорода до 25 ммоль/моль Co приводило к увеличению этого показателя до 12%.

Выход газообразных углеводородов C₂–C₄ и CO₂ также был минимален при обработке катализатора 15 ммоль O₂/моль Co — 7 и 5 г/м³ соответственно, что в 2.5–2.7 раза ниже исходной величины (рис. 6).

Изменение количества пропущенного кислорода влияло на фракционный и групповой составы продуктов синтеза (табл. 2). Доля изоалканов в продуктах синтеза была минимальна для образца, обработанного 5 ммоль O₂/моль Co: отношение н/изо в составе алканов для него превышало исходное в 1.8 раза. Содержание олефинов в про-

Таблица 2. Влияние количества пропущенного через катализатор 20%Co/SiO₂ кислорода (смесь 0.5 мол. % O₂+He) на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H₂

O ₂ , ммоль/ моль Co	K _{CO} , %	A × 10 ⁶ , мольС/ гCo с	P, кгC ₅ +/ м³кт ч	Состав углеводородов C ₅ +, %			Состав н-алканов, %			ШФ- альфа	н/изо
				алкены	н- алканы	изо- алканы	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉ +		
0	71	1.3	9.8	8	61	30	64	31	5	0.78	2.0
1	73	1.3	10.0	10	70	20	61	33	6	0.79	3.5
5	73	1.2	10.0	10	71	19	54	37	9	0.82	3.7
10	73	1.2	9.8	10	71	20	57	35	8	0.81	3.5
15	72	1.3	9.8	10	67	23	57	35	8	0.81	3.0
20	73	1.3	9.8	11	67	23	57	35	8	0.81	2.9
25	73	1.3	9.8	11	66	23	59	34	7	0.80	2.9

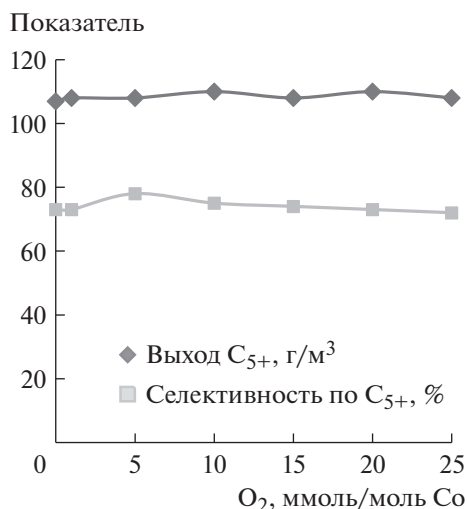


Рис. 4. Влияние количества пропущенного кислорода на выход углеводородов C_{5+} и селективность их образования (смесь кислород–гелий).

дуктах при обработке кислородом повышалось с 8 до 11%. При увеличении количества пропущенного кислорода от 0 до 5 ммоль/моль Co фактор роста углеводородной цепи возрастал от 0.78 до 0.82, дальнейшее повышение количества пропущенного кислорода до 25 ммоль/моль Co приводило к снижению этой величины до 0.80.

Таким образом, обработка кислород-гелиевой смесью оказывала значительное влияние на свойства катализатора 20% Co/SiO₂ в синтезе углеводородов из CO и H₂. При этом оптимальное соотношение основных характеристик контакта достигается при его обработке 5 ммоль O_2 /моль Co: селективность по C_{5+} 78%; селективность по метану 9%; отношение н/изо в составе алканов 3.7; фактор роста углеводородной цепи 0.82.

Следует отметить, что, хотя полученные закономерности были сходны с наблюдавшимися ранее для обработки системы 20% Co/SiO₂ кислород-азотной смесью, имеют место существенные различия. Так, при обработке кислород-гелиевой смесью оптимальные значения селективности образца были достигнуты при втрое меньшем количестве кислорода (5 против 15 ммоль/моль Co соответственно). При этом величина селективности по C_{5+} была ниже (78 и 84% соответственно). То есть каталитические свойства катализатора улучшались в меньшей степени, если использовали кислород-гелиевую смесь. Полученные данные позволяют предположить, что различие в результатах обработки кислород-азотной и кислород-гелиевой смесью обусловлено взаимодействием азота с поверхностью катализатора, т.е. подтверждают гипотезу о том, что азот в данном случае не является инертным разбавителем. Для

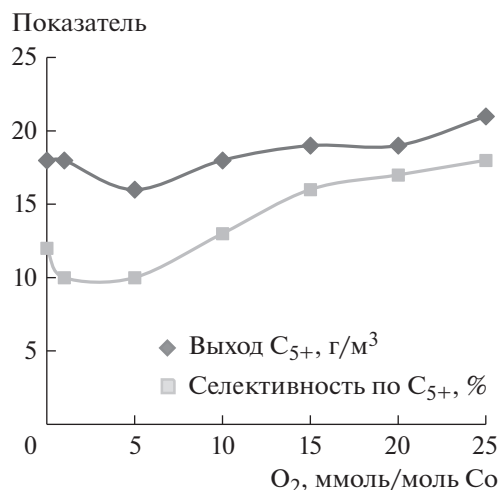


Рис. 5. Влияние количества пропущенного кислорода на выход метана и селективность его образования (смесь кислород–гелий).

дальнейшего уточнения характера влияния азота на свойства системы 20% Co/SiO₂ было проведено изучение обработки данного катализатора азотом, очищенным от примеси кислорода.

Обработка катализатора азотом не оказывала существенного влияния на конверсию CO, активность и производительность системы (табл. 3). Выход углеводородов C_{5+} и селективность их образования также были практически неизменны. Выход метана для всех обработанных образцов был близок к исходному, но при использовании объемной скорости 100 ч⁻¹ было отмечено некоторое его снижение (с 21 до 18–19 г/м³). Селек-

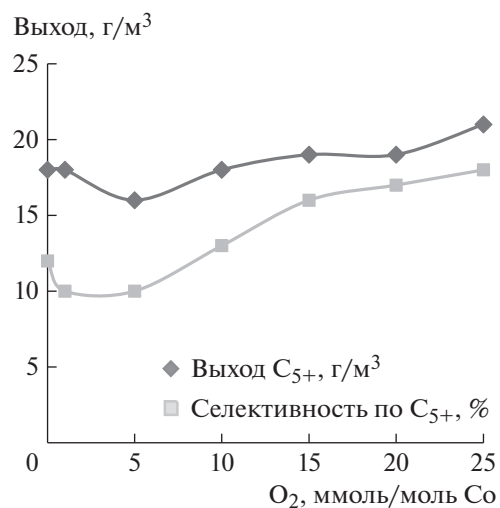


Рис. 6. Влияние количества пропущенного кислорода на выход углеводородов C_2-C_4 и CO₂ (смесь кислород–гелий).

Таблица 3. Влияние обработки катализатора 20% Co/SiO₂ азотом на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H₂

Условие обработки	K _{CO} , %	Выход, г/м ³				S _{C₅₊} , %	S _{CH₄} , %	A × 10 ⁶ , мольCO/гCo с	P, кг C ₅₊ /м ³ кг ч
		CH ₄	C ₂ –C ₄	C ₅₊	CO ₂				
—	71	21	18	108	12	73	12	1.3	9.8
60 с/3000 ч ⁻¹	73	20	18	107	22	72	12	1.3	9.8
120 с/3000 ч ⁻¹	74	20	18	107	20	72	12	1.3	9.8
1 ч/100 ч ⁻¹	73	18	18	108	20	73	10	1.3	9.8
2 ч/100 ч ⁻¹	74	19	19	108	23	72	11	1.3	9.8

Таблица 4. Влияние обработки катализатора 20% Co/SiO₂ азотом на состав углеводородов C₅₊, полученных из CO и H₂

Условие обработки	Состав углеводородов C ₅₊ , %			Состав алканов, %			ШФ-альфа	н/изо
	алкены	н-алканы	изо-алканы	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊		
—	8	61	30	64	31	5	0.78	2.0
60 с/3000 ч ⁻¹	9	70	21	59	34	7	0.80	3.4
120 с/3000 ч ⁻¹	9	71	20	59	34	7	0.80	3.5
1 ч/100 ч ⁻¹	11	69	20	57	35	8	0.81	3.4
2 ч/100 ч ⁻¹	10	68	22	57	35	8	0.81	3.1

тивность образования этого продукта также несколько снижалась (с 13 до 10–11%). На выход углеводородов C₂–C₄ обработка катализатора азотом влияния не оказывала (табл. 3). При относительно небольшом изменении выходов большинства продуктов синтеза следует отметить наблюдавшееся в результате обработки значительное увеличение выхода CO₂ (с 13 до 20–23 г/м³), причем величина этого показателя мало зависела от условий обработки.

Обработка образца азотом оказывала влияние на состав полученных в его присутствии жидких углеводородов (табл. 4). Она во всех случаях приводила к увеличению степени полимеризации (с 0.78 до 0.80–0.81) и доли нормальных алканов в продуктах синтеза (отношение н/изо возрастало с 2.0 до 3.1–3.4). Различия в составе продуктов, полученных при применении разных типов обработки азотом, были невелики.

Таким образом, полученные результаты косвенно подтверждают, что азот, адсорбируясь на поверхности катализатора, оказывает влияние на адсорбцию кислорода при обработке, а затем и оксида углерода в ходе синтеза. При этом, в случае обработки кислород-азотной смесью, влияние азота и кислорода суммируется, что позволяет достичь более высокой эффективности обработки, чем при использовании кислород-гелиевой смеси.

Обработка аммиаком

Так же как кислород, аммиак является известным каталитическим ядом для металлов VIII группы. Было изучено влияние обработки свежевосстановленного катализатора 20% Co/SiO₂ смесью водород-аммиак на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H₂. Количество аммиака составляло при этом 10–30 ммоль/мольCo, концентрация аммиака в водороде – 0.4 мол. %.

Основные закономерности, полученные при отравлении аммиаком свежевосстановленного катализатора 20% Co/SiO₂, имели такую же тенденцию, как и при отравлении кислородом. Увеличение количества пропущенного аммиака от 0 до 30 ммоль/моль Co приводило к снижению конверсии исходной смеси с 71 до 66% (табл. 5). Активность и производительность катализатора изменялись при этом незначительно.

Обработка каталитической системы аммиаком не оказывала значительного влияния на выход углеводородов C₅₊ (рис. 7). Однако увеличение количества пропущенного аммиака с 0 до 20 ммоль/моль Co приводило к возрастанию селективности образца по жидким углеводородам с 73 до 81%. Дальнейшее повышение количества пропущенного аммиака до 30 ммоль/моль Co приводило к некоторому снижению этой величины (до 78%).

Таблица 5. Влияние обработки катализатора 20%Co/SiO₂ аммиаком на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H₂

NH ₃ , ммоль/ моль Co	K _{CO} , %	A × 10 ⁶ , мольCO/ гCo с	P, кгC ₅₊ / м ³ кт ч	Состав углеводородов C ₅₊ , %			Состав алканов, %			ШФ- альфа	н/изо
				алкены	н- алканы	изо- алканы	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉ +		
0	71	1.3	9.9	8	61	30	64	31	5	0.78	2.0
10	71	1.3	9.9	9	69	22	54	37	9	0.82	3.2
20	67	1.2	9.9	8	71	21	52	38	10	0.83	3.3
25	68	1.2	9.9	9	69	23	54	37	9	0.82	3.0
30	66	1.2	9.6	9	68	23	52	38	10	0.83	2.9

При увеличении количества пропущенного аммиака с 0 до 20 ммоль/моль Co выход метана снижался в 1.7 раза (рис. 8). Но дальнейшее повышение количества аммиака до 30 ммоль/моль Co приводило к небольшому увеличению этого показателя. Селективность катализатора по метану проходила через минимум (8%) при его обработке 20 ммоль NH₃/моль Co.

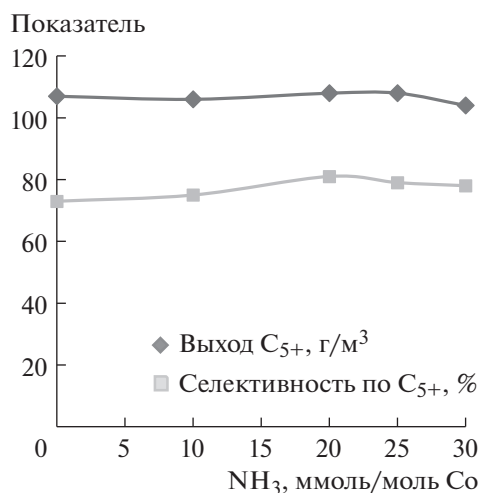
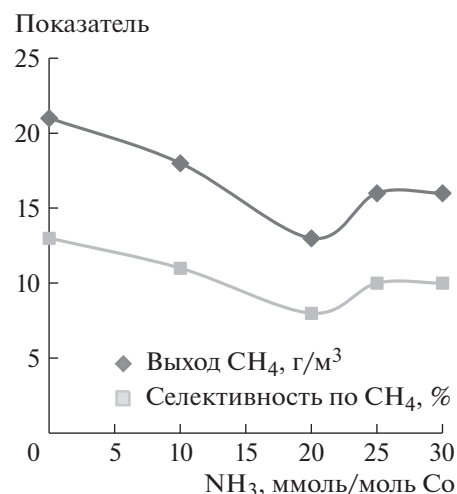
Выход газообразных углеводородов C₂–C₄ при увеличении количества пропущенного аммиака с 0 до 30 ммоль/моль Co снижался с 18 до 11 г/м³, а выход CO₂ изменялся незначительно и составлял 12–16 г/м³ (рис. 9).

Обработка образца аммиаком приводила к изменению фракционного и группового состава жидких продуктов синтеза (табл. 6). Степень полимеризации для образцов, обработанных 10–30 ммоль NH₃/моль Co, составляла 0.82–0.83 против 0.78 для исходного образца. При этом отношение н/изо алканов для всех обработанных аммиаком об-

разцов было выше, чем для исходного. Содержание олефинов в продуктах синтеза изменялось незначительно и составляло 8–9%.

Таким образом, было установлено, что оптимальное соотношение основных характеристик катализатора наблюдается при его обработке 20 ммоль NH₃/моль Co: селективность по C₅₊ 81%; селективность по метану 8%; отношение отношение н/изо в составе алканов 3.3; фактор роста углеводородной цепи 0.83.

Было изучено влияние концентрации аммиака в водороде (0.2–1.0 мол. %) при обработке свежесвосстановленного катализатора 20% Co/SiO₂ на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H₂. При увеличении концентрации аммиака с 0 до 0.6% конверсия исходной смеси снижалась с 69 до 62% (табл. 6). Дальнейшее повышение концентрации аммиака до 1.0 мол. % приводило к возрастанию этого показателя до 70%. Активность каталитической системы была неизменна

**Рис. 7.** Влияние количества пропущенного аммиака на выход углеводородов C₅₊ и селективность их образования.**Рис. 8.** Влияние количества пропущенного аммиака на выход метана и селективность его образования.

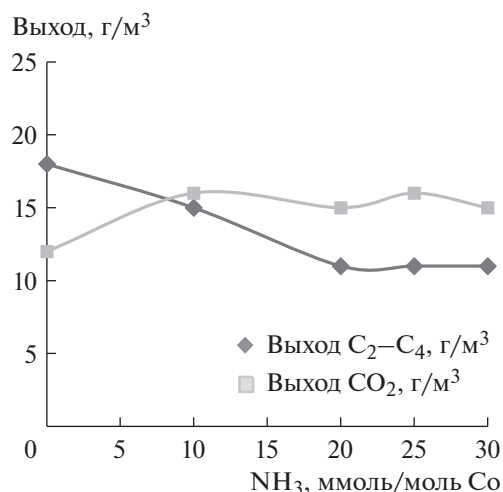


Рис. 9. Влияние количества пропущенного аммиака на выход углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$ и CO_2 .

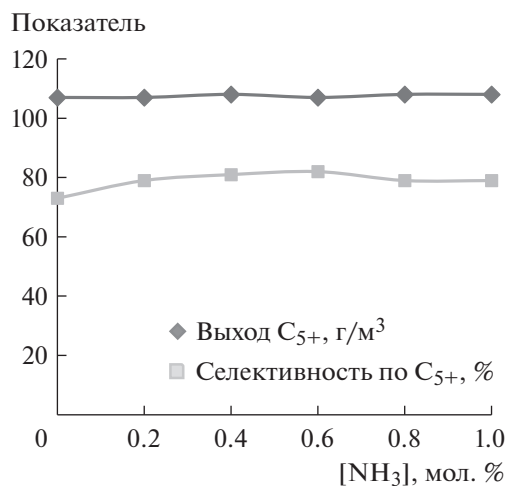


Рис. 10. Влияние концентрации пропущенного аммиака на выход углеводородов C_{5+} и селективность их образования.

(1.2 моль $\text{CO}/\text{г Co}$ с), производительность изменялась незначительно (9.5–9.9 кг $\text{C}_{5+}/\text{м}^3$ кт ч).

Выход углеводородов C_{5+} при изменении концентрации пропущенного аммиака изменялся незначительно и составлял 107–108 г/м³ (рис. 10). Однако увеличение концентрации NH_3 с 0 до 0.6% приводило к возрастанию селективности образца по углеводородам C_{5+} с 73 до 82%. Дальнейшее повышение количества пропущенного аммиака до 1.0% приводило к некоторому снижению этой величины (до 79%).

При увеличении концентрации аммиака с 0 до 0.6% выход метана снижался с 21 до 12 г/м³ (рис. 11). Дальнейшее повышение концентрации аммиака до 1.0 мол. % приводило к некоторому увеличению этого показателя (до 15 г/м³). Селективность системы по метану проходила через минимум (8%) при концентрации NH_3 0.4–0.6%.

Выход газообразных углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$ при обработке катализатора аммиаком снижался с 18 до 10–11 г/м³, концентрация пропущенного аммиака (в диапазоне 0.2–1.0%) не оказывала влияния на величину этого показателя (рис. 12). Выход CO_2 изменялся незначительно и составлял 12–16 г/м³.

Обработка катализатора аммиаком приводила к изменению фракционного и группового состава жидких продуктов синтеза (табл. 6), что выражалось в повышении степени полимеризации с 0.78 до 0.83 и увеличении отношения н/изо в составе алканов с 2.0 до 3.3–3.4. Но изменение концентрации аммиака (в диапазоне 0.2–1.0%) не оказывало существенного влияния на эти величины.

Таким образом, было установлено, что оптимальное соотношение основных характеристик катализатора наблюдается при обработке образца смесью, содержащей 0.4–0.6% аммиака: селективность по C_{5+} 81%, селективность по метану 8%,

Таблица 6. Влияние обработки аммиаком катализатора 20% Co/SiO_2 на состав жидких углеводородов, полученных из CO и H_2

NH_3 , ммоль/ моль СО	K_{CO} , %	$A \times 10^6$, мольСО/ гСО с	P , кг $\text{C}_{5+}/$ м³ кт ч	Состав углеводородов C_{5+} , %			Состав алканов, %			ШФ- альфа	н/изо
				алкены	н- алканы	изо- алканы	$\text{C}_5\text{--C}_{10}$	$\text{C}_{11}\text{--C}_{18}$	C_{19+}		
0	71	1.3	9.9	8	61	30	64	31	5	0.78	2.0
0.2	68	1.2	9.6	9	70	21	52	38	10	0.83	3.3
0.4	67	1.2	9.9	8	71	21	52	38	10	0.83	3.3
0.6	62	1.1	9.6	9	71	21	52	38	10	0.83	3.4
0.8	70	1.2	9.5	9	70	21	57	34	8	0.81	3.3
1.0	69	1.2	9.5	8	71	21	57	34	8	0.81	3.4

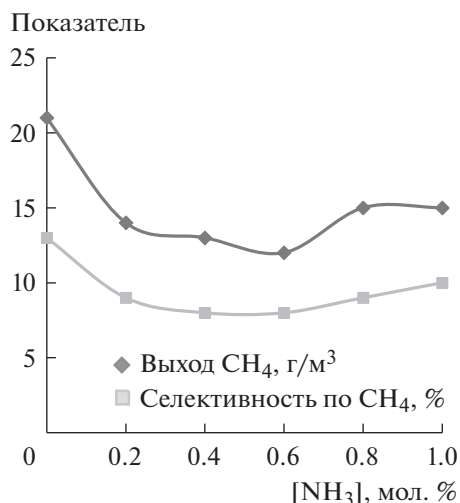


Рис. 11. Влияние концентрации пропущенного аммиака на выход метана и селективность его образования.

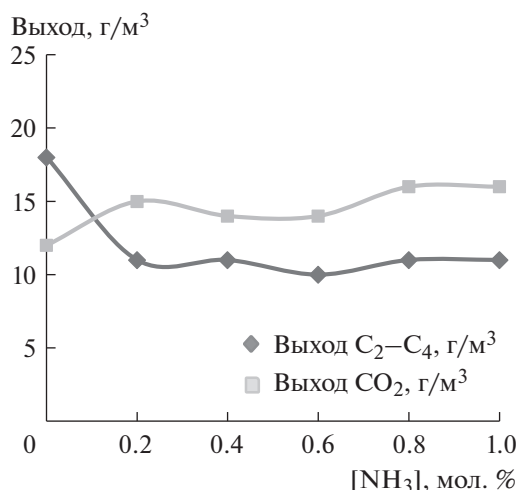


Рис. 12. Влияние концентрации пропущенного аммиака на выход углеводородов C₂–C₄ и CO₂.

отношение *n*/изо в составе алканов 3.4, фактор роста углеводородной цепи 0.83.

Полученные результаты можно объяснить с точки зрения описанного выше механизма синтеза Фишера–Тропша, предложенного А.Л. Лапидусом [10]. Аммиак является известным каталитическим ядом, способным в больших концентрациях полностью блокировать активные центры поверхности катализатора, однако, поскольку присутствующие на поверхности металлические центры отличаются по силе, повышение температуры до ~200°C для проведения синтеза Фишера–Тропша приводит к разному поведению адсорбированного на них аммиака. На менее сильных центрах Б (центрах полимеризации) аммиак адсорбирован в слабосвязанной форме, он удаляется с этих центров при повышении температуры, и они становятся доступными для взаимодействия реагентов в условиях синтеза. При этом выход углеводородов C₅₊ остается практически постоянным, так как не меняется количество каталитических центров А на поверхности. Аммиак, адсорбированный на более энергетически богатых активных центрах А (центрах образования метана), не удаляется, и они оказываются недоступными для взаимодействия реагентов. Выход метана при этом заметно снижается, но не до нуля, поскольку этот продукт все же образуется как первый член ряда полимеризации. После такого изменения поверхности селективность катализатора смещается в сторону образования целевых продуктов (углеводородов C₅₊).

Следует отметить, что основными углеводородами C₅₊, образующимися в присутствии Со-катализаторов, являются алканы, доля которых обычно превышает 90%. При этом в составе алка-

нов присутствует некоторое количество разветвленных алканов, наличие которых объясняется кислотностью оксидной части катализатора. Именно наличие кислотных центров Льюиса объясняет вторичные превращения *n*-алканов: их изомеризацию.

Льюисовские центры на поверхности кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша представлены целым набором участков поверхности, отличающихся по силе [24]. При этом в состав бифункциональных центров Б входят наиболее слабые центры, а более сильные участвуют в процессах изомеризации. Блокировка наиболее сильных кислотных центров и является причиной уменьшения изомеризирующей активности катализатора.

Заметное увеличение фактора роста углеводородной цепи (величины ШФ-альфа), на которое указывают полученные данные, явилось, некоторым образом, неожиданностью. Однако этот эффект можно объяснить адсорбцией каталитического яда (прежде всего, аммиака) на кислотной части бифункциональных центров Б, не закрывающей их полностью и не препятствующей осуществлению синтеза углеводородов. Однако при этом адсорбция аммиака может ослабить кислотную силу центра. И если предположить, что именно более слабые кислотные центры проявляют большую активность в полимеризационном процессе, что становится очевидным, получение более длинноцепочечных продуктов при обработке катализатора аммиаком.

Таким образом, результаты проведенного исследования по влиянию аммиака на протекание синтеза Фишера–Тропша позволяют сделать вывод, что аммиак является типичным астехиометрическим компонентом этой реакции. Он не

участвует непосредственно в образовании продуктов синтеза, не входит в их состав, а следовательно, не включается в уравнения их образования, однако оказывает влияние на селективность в отношении образования целевых продуктов, их химический состав и характер молекулярно-массового распределения углеводородов.

Другим известным каталитическим ядом для неблагородных металлов VIII группы является кислород. Было показано, что характер изменения этих показателей процесса аналогичен закономерностям, полученным при обработке катализатора аммиаком: выход углеводородов C_{5+} не изменяется, а селективность по этим продуктам возрастает вследствие снижения выхода метана и селективности в отношении его образования. Таким образом, как и в случае аммиака, кислород является астехиометрическим компонентом реакции.

Следует отметить, что, так же, как и аммиак, кислород оказывает влияние на соотношение изомеров в целевых продуктах синтеза Фишера–Тропша (алканах C_{5+}) и их молекулярно-массовое распределение. Однако в этом случае, по-видимому, наблюдаемый эффект нельзя объяснить блокированием кислотных центров поверхности, поскольку, в отличие от аммиака, кислород не является основанием. Однако он является эффективным окислителем, и повышение кислотности катализатора Co/SiO_2 может быть связано с появлением дополнительной оксидной фазы, например оксида C_3O_4 или смешанных оксидов кобальта и силикагеля, обладающих кислотностью Льюиса [25, 26].

Изучение влияния каталитических ядов разной природы (аммиака и кислорода) на поведение катализатора $20\%Co/SiO_2$ в синтезе Фишера–Тропша позволило выявить ряд особенностей. Установлено, что концентрация кислорода либо аммиака на выход целевых продуктов синтеза (углеводородов C_{5+}), но повышает селективность их образования вследствие снижения образования метана – побочного продукта синтеза. При этом отмечаются снижение содержания в продуктах синтеза изоалканов и увеличение степени полимеризации. Такой эффект объясняется частичным блокированием расположенных на поверхности катализатора центров метанообразования (центров Б), модифицированием оксидной части центров полимеризации (центров А) и кислотных центров изомеризации. Каталитические яды при этом не участвуют непосредственно в образовании продуктов синтеза Фишера–Тропша и не включаются в их состав, что позволяет идентифицировать их как астехиометрические компоненты реакции – “газовые промоторы”.

Таким образом, основное влияние аммиака и кислорода на поведение катализатора $20\% Co/SiO_2$

в синтезе Фишера–Тропша связано с частичным блокированием поверхности – адсорбцией на более сильных центрах образования метана. Однако, учитывая разную природу этих каталитических ядов, следует ожидать и некоторого отличия в их влиянии на катализатор. Из данных, приведенных на рис. 7, следует, что кислород оказывает более глубокое воздействие на катализатор, в большей степени понижая выход и селективность образования нежелательного продукта.

Исходя из полученных данных и принимая за основу концепцию двухцентровой модели поверхности Co -катализатора, можно предположить следующий принцип воздействия каталитических ядов (аналогичный для кислорода и аммиака) на изученные катализаторы.

При обработке катализатора кислородом сначала происходит окисление металлических центров метанообразования (Co^0), что приводит к снижению B_{CH_4} и S_{CH_4} . Одновременно происходит частичное окисление центров полимеризации ($Co^{\delta+}$ –оксид), приводящее к снижению их кислотности и подавлению протекания на них побочных реакций гидрокрекинга и изомеризации, что приводит к увеличению степени полимеризации (до 0.84) и доли n -алканов (отношение n/iso достигает 4.3). Дальнейшее окисление этих центров приводит, напротив, к ослаблению их полимеризующей активности (что подтверждается снижением степени полимеризации), способствует протеканию на них побочной реакции метанообразования и, как следствие, – к возрастанию выхода метана и снижению выхода углеводородов C_{5+} .

При обработке катализатора аммиаком протекают сходные процессы. Сначала протекают процессы блокирования аммиаком металлических центров метанообразования и его взаимодействия с кислотными центрами полимеризации катализатора ($Co^{\delta+}$ –оксид), приводящие к снижению метанообразования и образованию продуктов с большей длиной цепи (степень полимеризации 0.83). Дальнейшее увеличение количества адсорбированного аммиака приводит к снижению полимеризующей активности центров $Co^{\delta+}$ –оксид и способствует повышению на них метанообразования.

Из изложенного следует, что обработка катализатора малыми количествами каталитических ядов (“газовых промоторов”) позволяет регулировать его селективность в синтезе углеводородов из CO и H_2 и достичь значительного подавления метанообразования (рис. 13).

Таким образом, изучен ряд эффективных методов регулирования селективности Co -катализаторов синтеза углеводородов из CO и H_2 . Полученные данные, в частности нелинейные измене-

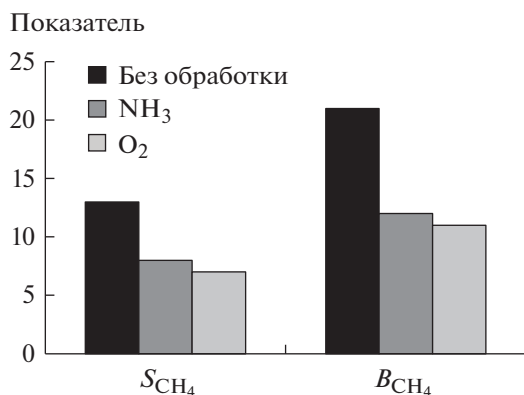


Рис. 13. Влияние обработки катализатора кислородом и аммиаком (оптимальные количества) на выход метана и селективность его образования.

ния селективности катализатора под действием каталитических ядов, подтверждают концепцию двухцентральной модели поверхности Co-систем синтеза углеводородов из CO и H₂ и хорошо укладываются в концепцию теории астехиометрических компонентов каталитических реакций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эйдуc Я.Т. Астехиометрические компоненты каталитических реакций. М.: Наука, 1975. 138 с.
2. Пирожков С.Д., Крылова А.Ю., Капкин В.Д., Лapidус А.Л. Синтезы на основе синтез-газа и метанола. Итоги науки и техники. Сер. "Технология органических веществ". М.: ВИНТИ, 1987. 160 с.
3. Брагин О.В., Либерман А.Л. Превращения углеводородов на металлсодержащих катализаторах. М.: Химия, 1981. 264 с.
4. Орехов В.С., Субочева М.Ю., Дегтярёв А.А., Труфанов Д.Н. Химическая технология органических веществ. Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. Ч. 4. 80 с.
5. Эйдуc Я.Т., Пузицкий К.В. // Доклады АН СССР. 1946. Т. 54. № 1. С. 35.
6. Эйдуc Я.Т., Еришов Н.И. // Доклады АН СССР. 1948. Т. 60. № 4. С. 599.
7. Эйдуc Я.Т., Еришов Н.И. // Доклады АН СССР. 1957. Т. 115. № 6. С. 1126.
8. Лapidус А.Л., Ием Хоанг Чонг, Крылова А.Ю., Мирский Я.В. // Нефтехимия. 1981. Т. 21. № 3. С. 397.
9. Ием Хоанг Чонг, Крылова А.Ю., Лapidус А.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 2. С. 343.
10. Миначев Х.М., Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. // ХТТ. 1993. № 6. С. 7.
11. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Салехуддин С.М., Газарян А.Г., Ием Хоанг Чонг // Нефтехимия. 1985. Т. 25. № 4. С. 498.
12. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Синева Л.В., Дурандина Я.В., Моторина С.В. // ХТТ. 1997. № 1. С. 32.
13. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Кондратьев Л.Т., Мышенкова Т.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 3. С. 521.
14. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Капур М.П., Леонгардт Е.В., Михайленко С.Д., Фасман А.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1992. № 1. С. 60.
15. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Цапкина М.В., Тонконогов Б.П. // ХТТ. 2004. № 5. С. 3.
16. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. // Росс. хим. журнал. 2000. Т. 44. № 1. С. 43.
17. Лapidус А.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 12. С. 2681.
18. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Харсон М.С., Коган В.М., Синева Л.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. С. 396.
19. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Синева Л.В., Дурандина Я.В. // ХТТ. 1996. № 1. С. 67.
20. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Синева Л.В., Дурандина Я.В. // ХТТ. 1998. № 3. С. 39.
21. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Петрачкова Н.Э., Хлебникова Т.В., Ием Хоанг Чонг // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 6. С. 1257.
22. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Синева Л.В., Хухрик А.В. // ХТТ. 1999. № 4. С. 58.
23. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Давлятов Ф.Т., Варивончик Н.Э., Паушкин Я.М. // ХТТ. 1989. № 1. С. 103.
24. Крылова А.Ю., Абрамова Т.В., Лapidус А.Л., Кондратьев Л.Т., Соминский С.Д., Ием Хоанг Чонг // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 8. С. 1728.
25. Крылов О.В. Катализ неметаллами. Закономерности подбора катализаторов. Ленинград: Химия, 1967. 240 с.
26. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 286 с.