

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Кафедра физической химии  
Лаборатория катализа и газовой электрохимии

На правах рукописи

БУРЦЕВ АЛЕКСАНДР АЛЕКСЕЕВИЧ

**Кобальтовые катализаторы процесса  
Фишера-Тропша на углеродных нанотрубках: стабильность и  
регенерация**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание учёной  
степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат хим. наук Черняк С.А.

Москва  
2021

## Оглавление

Введение .....	4
Список сокращений.....	8
1. Обзор литературы .....	9
1.1. Процесс Фишера-Тропша.....	9
1.2. Катализаторы процесса Фишера-Тропша .....	11
1.3. Промоторы для катализаторов процесса Фишера-Тропша .....	12
1.4. Носители для катализаторов процесса Фишера-Тропша.....	15
1.5. Углеродные наноматериалы – носители катализаторов .....	16
1.6. Сравнение оксидных и углеродных носителей .....	20
1.7. Модификация поверхности УНТ .....	22
1.8. Деактивация кобальтового-катализатора ПФТ .....	28
1.8.1. Спекание частиц металла .....	28
1.8.2. Повторное окисление.....	32
1.8.3. Карбидизация.....	33
1.8.4. Зауглероживание поверхности .....	33
1.8.5. Иные причины деактивации .....	34
1.9. Регенерация Co катализатора ПФТ .....	35
2. Экспериментальная часть .....	38
2.1. Реагенты и оборудование .....	38
2.2. Синтез углеродных материалов.....	38
2.3. Функционализация носителей .....	40
2.4. Синтез кобальт-нанесенных катализаторов .....	40
2.5. Подготовка образцов носителей для анализа.....	41
2.6. Каталитические испытания .....	41
2.7. Методы физико-химического анализа.....	43

Просвечивающая электронная микроскопия .....	43
Низкотемпературная адсорбция азота .....	43
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия .....	43
Рентгенофазовый анализ .....	44
Температурно-программированное восстановление .....	44
Спектроскопия комбинационного рассеивания .....	45
Термический анализ .....	45
3. Обсуждение результатов.....	46
3.1. Синтез и окисление УНТ .....	46
3.2. Синтез и характеристики катализаторов .....	51
3.3. Каталитические испытания.....	54
3.4. Эволюция носителя.....	65
3.5. Регенерация катализаторов .....	70
3.6. Сравнительный анализ каталитических характеристик систем Co/N-УНТ, Co/ N-O-УНТ и Co/ N-O-УНТ <sub>пост.</sub> .....	76
3.7. Определение энергии активации образования CH <sub>4</sub> и CO <sub>2</sub> .....	84
Выводы .....	88
Список литературы.....	88
Приложения.....	107

## Введение

**Актуальность работы.** Постепенное сокращение запасов нефти и затруднение её добычи является острой глобальной проблемой. Решить эту проблему позволяет конверсия синтез-газа в углеводороды на железных и кобальтовых катализаторах – процесс Фишера-Тропша (ПФТ). Данный подход предоставляет возможность получать углеводородное сырьё высокой чистоты путём газификации угля и биомассы, а также переработки природного газа. Как и для любого процесса, в случае ПФТ актуальной задачей является разработка каталитических систем, обладающих высокой активностью, селективностью и стабильностью. Несмотря на появление отечественных катализаторов для ряда нефтехимических процессов, данная область промышленности России до сих пор зависит от поставок катализаторов от зарубежных компаний, в связи с чем остро встает вопрос о разработке новых эффективных и стабильных систем отечественного производства. Традиционно в ПФТ используются катализаторы на основе оксидных носителях, которые имеют ряд недостатков, таких как низкая теплопроводность и способность образовывать неактивные соединения с активным металлом. В настоящей работе предлагается использовать кобальтовые катализаторы, нанесенные на углеродные нанотрубки (УНТ), которые имеют достаточно высокую площадь поверхности, химически инертны, обладают высокой теплопроводностью, что снижает вероятность возникновения локальных перегревов.

В научной литературе неоднократно доказана более высокая эффективность системы Co/УНТ по сравнению с катализаторами на оксидных носителях; вместе с тем, существует очень мало работ по исследованию её стабильности и регенерации. Более того, не рассмотрены процессы, происходящие с носителем в течение жизненного цикла катализатора, в то время как углеродные материалы могут претерпевать существенные изменения при повышенных температурах в атмосфере водорода и воздуха. По статистике, около 20% промышленных катализаторов ежегодно заменяются на свежие, поэтому одной из первостепенных задач также является их регенерация. Настоящая работа направлена на комплексный анализ системы Co/УНТ при длительных испытаниях в ПФТ в условиях, близких к промышленным, выработку условий активации и регенерации,

которые позволят сохранить структуру катализатора и при этом использовать все преимущества УНТ.

**Фундаментальной проблемой**, в рамках которой выполнена работа, является разработка эффективных подходов к получению синтетических углеводородов как альтернативе добычи и переработке нефти. В рамках данной проблемы, **целью работы** является изучение каталитических характеристик и структурных трансформаций системы кобальт-углеродные нанотрубки (УНТ) при длительных испытаниях и регенерации.

В рамках сформулированной цели решались следующие **задачи**:

- Синтез и модификация УНТ кислородными и азотсодержащими функциональными группами.
- Синтез и комплексный физико-химический анализ катализаторов на основе соединений кобальта и модифицированных УНТ.
- Длительные испытания катализаторов в ПФТ в условиях, приближенных к промышленным.
- Изучение структурных изменений катализатора и носителя на всех этапах подготовки и испытания в реакции.
- Испытания каталитических систем на основе УНТ, модифицированных азотными функциональными группами.
- Разработка оптимальных условий регенерации катализаторов.
- Определение эффективных энергий активации побочных реакций, протекающих при использовании катализаторов на основе УНТ.

**Научная новизна.** В работе впервые получены данные о структурных трансформациях и стабильности каталитических систем Со/УНТ в процессе Фишера-Тропша в условиях, приближенных к промышленным. Показана эволюция углеродного носителя на стадиях приготовления, активации и испытания катализатора. Подобраны условия активации, при которых не разрушается структура носителя. Применение комплекса физико-химических методов исследования позволило определить основные процессы, приводящие к снижению каталитической активности. Сформулированы оптимальные условия регенерации для систем Со/УНТ. Впервые рассчитаны эффективные энергии активации реакций

образования метана и углекислого газа в процессе Фишера-Тропша на УНТ-содержащих катализаторах в зависимости от степени функционализации носителя.

**Практическая значимость работы.** Долгосрочные (до 3 недель) испытания каталитических систем Со/УНТ позволили получить данные об их стабильности и дезактивации. Такие результаты дают возможность приблизить внедрение каталитических систем на основе УНТ в промышленность. Предложенные методики регенерации позволяют сохранить целостность углеродного носителя, что должно снизить стоимость его использования и получить максимальный выход продуктов.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- результаты физико-химических исследований окисленных и азот-замещённых УНТ и катализаторов на их основе;
- стабильность катализаторов Со/УНТ в ПФТ;
- результаты изучения структурных изменений носителя на стадиях синтеза, активации, испытания и регенерации катализаторов
- разработанные методики регенерации катализаторов;
- сравнительный анализ каталитических систем на основе УНТ, модифицированных азотными функциональными группами;
- оценочные значения энергий активации побочных реакций образования метана и конверсии водяного газа в системах на основе УНТ.

**Степень достоверности.** Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных методов исследования, а также повторяемостью полученных результатов.

**Личный вклад автора** заключается в синтезе носителей и катализаторов на основе УНТ, функционализации полученных материалов кислородными группами, допирование УНТ атомами азота, длительные каталитические испытания систем Со/УНТ в процессе гидрирования СО на установке высокого давления, а также в обработке и обсуждении полученных результатов – их объяснении и сравнении с литературными данными.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «физическая химия» в пунктах: 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе

раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; 5. Изучение физико-химических свойств систем при взаимодействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений; 10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции; 11. Физико-химические основы химической технологии.

**Апробация работы.** Основные результаты работы представлены на российских и международных конференциях: XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (Москва 2018), 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level” (Москва 2018), 26th International conference of materials and technology (Словения 2018), 8th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (Венгрия 2018), международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», II Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (Троицк 2019).

**Публикации.** По материалам работы опубликовано 4 статьи в журналах из списка ВАК, Web of Science и Scopus.

## Список сокращений

ПФТ- процесс Фишера-Тропша

АШФ – распределение Андерсона-Шульца-Флори

УНТ- углеродные нанотрубки

УМ- углеродные материалы

УНМ – углеродные наноматериалы

АУ-активированный уголь

МУ-мезопористый углерод

УНВ – углеродные нановитки

УНС- углеродные наносферы

УМВ- углеродные микровитки

МГФ – малослойные графитовые фрагменты

N-УНТ- углеродные нанотрубки допированные азотом

O-УНТ – окисленные углеродные нанотрубки

N-УНТ-O - окисленные углеродные нанотрубки допированные азотом

N-УНТ-O<sub>пост</sub> - окисленные углеродные нанотрубки легированные азотом, полученные методом постдопирования

Xco – конверсия CO

TOF - (turnover frequency) – частота оборотов или количество молекул превращённого CO, отнесенное к числу активных центров в единицу времени

MS – мезопористый кремнезем

ИП – индукционный период

Далее идут сокращения используемое при исследовании носителей на каждом этапе цикла жизни катализатора (все носители предварительно отмыты от Co)

УНТ-N<sub>2</sub>/УНТ-H<sub>2</sub>- носитель после отжига/восстановления

УНТ<sub>p</sub>-H<sub>2</sub>- носитель, регенерированный восстановительным методом

УНТ<sub>p</sub>-O<sub>2</sub>- носитель, регенерированный окислительным методом

УНТ<sub>p</sub>-H<sub>2</sub>-ПФТ – носитель, регенерированный восстановительным методом и вновь испытанный в ПФТ

УНТ-X- носитель, отработанный определенное время (где X – время синтеза 50-500ч.)

## 1. Обзор литературы

### 1.1. Процесс Фишера-Тропша

В 20-е годы XX века немецкими исследователями Ф. Фишером и Г. Тропшем была опубликована работа [1] о синтезе углеводородов из монооксида углерода и водорода при атмосферном давлении. В ней говорилось о том, что можно получить жидкие и даже твердые углеводороды при 270°C с использованием Fe/ZnO и Co/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, при атмосферном давлении. Данный синтез получил название процесс Фишера-Тропша (ПФТ). Первое производство углеводородов, основанное на ПФТ, было открыто в Германии в начале 30-х годов XX века [2]. Данный процесс стал более чем актуальным, так как в самой Германии нефти не было, но имелись внушительные запасы каменного угля. Первый реактор ПФТ запустили в Германии в 1935 году, получали бензин с октановым числом до 55 и дизельное топливо с цетановым числом до 100. После второй мировой войны были найдены крупные месторождения нефти в Саудовской Аравии, Аляске и т.д. Этот факт снизил интерес многих государств к процессу, кроме Южно-Африканской Республики. Но после прогнозов о резком сокращении запасов нефти, интерес к ПФТ вновь возрос. В настоящее время по данной технологии работают несколько заводов в ЮАР (SASOL, г. Сасолбург, г. Секунда), Китае, Нигерии, Египте, Иране, Боливии, Катаре, Индонезии. Также к этому процессу проявляют интерес европейские и американские компании, такие как Exxon Mobil, BP, Statoil, Chevron и т.д. [3]. В связи с ужесточением экологических норм ПФТ является привлекательным, так как позволяет получать более чистое топливо, не содержащего серу и ароматические углеводороды.

В настоящее время под ПФТ подразумевается процесс получения синтетических углеводородов из монооксида углерода и водорода [4].



Реакция сильно экзотермична, тепловой эффект составляет порядка 160-170 кДж/моль по монооксиду углерода. Синтез сопровождается протеканием целого ряда побочных процессов:

- 1) Метанирование



2) Диспропорционирование CO (реакция Бэлла-Будуара)



3) Конверсия водяного газа



Получение углеводородов из синтез-газа – многоступенчатый каталитический процесс. ПФТ протекает с большим количеством последовательных и параллельных превращений, поэтому его механизм до конца не выявлен. Как правило, первой стадией считается адсорбция CO на поверхности катализатора, которая более выгодна, чем адсорбция водорода [5]. Монооксид углерода, адсорбированный на металле, может существовать в линейной или мостиковой форме, включающей один, два или более поверхностных атомов металла [6]. Авторы работы [7] утверждают, что после взаимодействия молекул CO с металлическим катализатором диссоциация адсорбированных молекул монооксида углерода идет по следующей схеме:

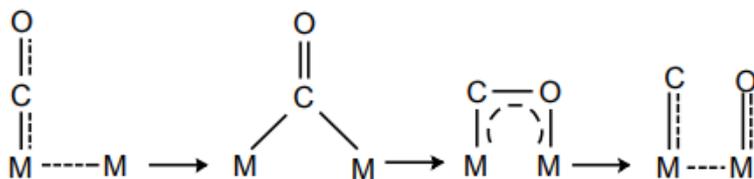


Рисунок 1.1 - схема диссоциации молекул CO [5].

В работе [8] упоминается о двух основных механизмах образования углеводородов: непрямой и карбидный. В случае карбидного на металлическом катализаторе происходит диссоциация молекулы CO, затем гидрирование и рост цепи на атоме углерода. В случае непрямого механизма, молекула CO сначала адсорбируется на поверхности катализатора, затем происходит гидрирование диссоциированным водородом, рост цепи и отщепление воды и CO<sub>2</sub>.

Катализаторами ПФТ выступают металлы VIII группы [9]. Но в промышленности нашли свое применение лишь Co и Fe. Классическими носителями для катализатора ПФТ являются оксиды металлов, такие как TiO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>. В последнее время публикуется все больше информации об использовании углеродных носителей в качестве альтернативных [10,11].

Состав продуктов ПФТ многообразен и включает в себя преимущественно гомологи парафинов и олефинов. В большинстве случаев состав продуктов подчиняется распределению Андерсона-Шульца-Флори (АШФ):

$$p(n) = n(1-\alpha)^2\alpha^{n-1} \quad (5),$$

где  $p(n)$ -массовая доля углеводорода с углеродным номером  $n$ ,  $\alpha = k_1/(k_1+k_2)$ ,  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости роста и обрыва цепи

Основным параметром распределения АШФ является вероятность роста цепи  $\alpha$ . На рисунке 1.2 показано распределение продуктов для  $\alpha=0,6-0,9$ .

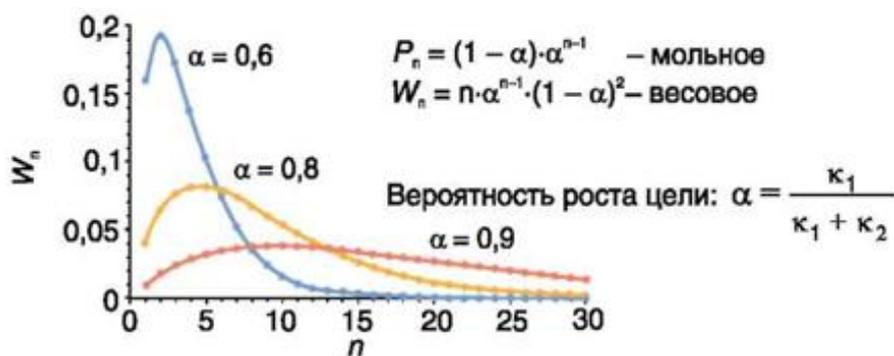


Рисунок 1.2 - распределение АШФ [12,13].

## 1.2. Катализаторы процесса Фишера-Тропша

Теоретически, все металлы VIII группы можно использовать в ПФТ, но самыми активными катализаторами являются Ru, Fe, Ni, Co [9]. В работах [14,15] авторы использовали никель на различных носителях, и конверсия составляла до 40% и селективность по метану до 60%. Таким образом, для получения длиноцепочных углеводородов никелевый катализатор не используется из-за его высокой гидрирующей способности, благодаря которой образуется преимущественно метан [16]. Катализатор на основе Ru не требует промоторов и может работать при низких температурах, но его не используют ввиду малых запасов и, как следствие, высокой цены. На железных катализаторах, в основном, протекает образование ненасыщенных углеводородов. Использование таких систем также позволяет варьировать соотношение CO:H<sub>2</sub>=0,5-2,5, что дает возможность напрямую переработать уголь и биомассу в топливо [17,18]. Кобальтовые катализаторы обладают большей гидрирующей способностью, чем железные, показывают более высокую вероятность роста цепи и низкую скорость дезактивации. Поэтому на них образуются преимущественно насыщенные

углеводороды [19]. Ввиду вышеприведённых обстоятельств в промышленности в ПФТ используются только Fe и Co.

Анализируя методы получения катализаторов, Эспиноза с сотрудниками пришли к выводу, что их активность зависит от способа приготовления. Методики пропитки и осаждения, являются наиболее выгодными для кобальтовых и железных катализаторов, соответственно [20–22].

Активность, селективность и стабильность катализаторов зависит от природы носителя, условий активации, выбора прекурсора и от наличия добавок - промоторов [23].

### **1.3. Промоторы для катализаторов процесса Фишера-Тропша**

Промоторы — компоненты, модифицирующие свойства или структуру активных центров катализаторов. В этом качестве могут выступать:

- 1) щелочные и щелочноземельные металлы (Na, K, Li, Ca, Mg) [24,25]
- 2) благородные металлы (Pt, Pd, Ru) [26]
- 3) оксиды металлов  $Al_2O_3$ ,  $ThO_2$  [27].

При добавлении щелочных и щелочноземельных металлов значительно возрастает коэффициент роста цепи, в то время как активность Co и Fe снижается ссылка. Это связано с увеличением времени удержания молекулы CO на катализаторе, вследствие чего происходит зауглероживание поверхности активного центра [25]. В работе [24] авторы изучали влияние щелочных металлов на Fe катализатор и показали, что Li, Na, K, Rb и Cs сильно взаимодействовали с  $FeO_x$  и тем самым усиливалась связь Fe-O, что, в свою очередь, препятствует процессу восстановления катализатора. В этой работе также показано, что добавление щелочных и щелочноземельных металлов способствует накоплению аморфного углерода на поверхности катализатора.

Различные оксиды металлов способны увеличивать каталитическую активность путем подавления взаимодействия металла с носителем и образования сложных оксидов [28]. В таблице 1.1 приведены каталитические испытания кобальтовых катализаторов с добавлением оксидных промоторов.

Таблица 1.1 - каталитические показатели кобальтового катализатора на оксидных носителях.

Катализатор	X <sub>Co</sub> , %	Селективность, %		Ссылка
		CH <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	
*10Co/MS	38	9	85	[29]
*10Co/ZrO <sub>2</sub> -MS	68	13	76	
*10Co/TiO <sub>2</sub> -MS	81	8	87	
**15Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	12	78	[30]
**15Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,5CaO	38	10	81	
**15Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1,0CaO	40	9	84	
***15Co/ZrO <sub>2</sub>	88	6	85	[28]
***15Co/ZrO <sub>2</sub> -5CeO <sub>2</sub>	91	6	85	
***15Co/ZrO <sub>2</sub> -10CeO <sub>2</sub>	73	7	82	

MS- мезопористый кремнезем; \* H<sub>2</sub>/CO=2, GHSV=2 л/Г<sub>кат</sub>ч, P=2 МПа, T=205°C; \*\* H<sub>2</sub>/CO=2, GHSV=3 л/Г<sub>кат</sub>ч, P=10 МПа, T=230°C; \*\*\* H<sub>2</sub>/CO=2, GHSV=1 л/Г<sub>кат</sub>ч, P=2МПа, T=220°C

Применение оксидных добавок приводит к увеличению активности и селективности по фракции C<sub>5+</sub>. С увеличением концентрации промотора уменьшается селективность по метану за счет укрупнения Co частиц. Однако противоположная картина наблюдается при добавлении оксида циркония. Такой эффект объясняли изменением текстурных характеристик носителя, а именно уменьшением размера пор, при котором на стадии нанесения образовывались более мелкие частицы металла. Это же обуславливало и больший выход метана при модификации оксидом циркония.

В качестве подложки используют также мезопористые носители на основе кремнезема, такие как MCM-41 и SBA-15. Использование этих материалов позволяет получить катализатор с заданным размером частиц. Однако слабое взаимодействие между металлом и носителем может привести к низкой дисперсии. Для стабилизации активных центров по поверхности используют оксидные промоторы. В работе [31] показано, что наличие таких добавок позволяет добиться узкого распределения частиц металла, а также повысить активность каталитических систем, но вместе с тем растет селективность к тяжелым

углеводородам. Авторы также отмечают, что добавление промотора не влияло на восстанавливаемость катализаторов.

В [32] исследовали кобальтовый катализатор, нанесенный на  $\text{TiO}_2$ , при этом носитель покрывали тонким слоем диоксида кремния для лучшей стабилизации металла на поверхности. В этом случае усиливается связь металл-оксид, что приводит к смещению интервала восстановления в область более высоких температур. Для нивелирования этого явления авторами предложено использовать Ru, в качестве структурного промотора.

Зачастую в промышленности в качестве промоторов используют благородные металлы. Так, например, добавление Ru препятствует образованию аморфного углерода, увеличивает активность, селективность, дисперсию [33–35]. Авторы работы [36] исследовали влияние Pt, Re, Ru, Ag на систему Co/ $\text{TiO}_2$ . При добавлении благородных металлов снижается температура восстановления [37–40]. Показатели по конверсии и селективности уменьшается в ряду Pt>Ru~Re>Ag. Также показано, что скорость дезактивации катализатора, промотированного Pt, в 1,5 ниже. Также при использовании платины можно добиться распределения частиц кобальта более мелкого размера [41].

Влияние разного количества Ru промотора изучалось в работе [39]. В качестве объектов исследования выбраны кобальтовые катализаторы, нанесенные на углеродные нанотрубки и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . По результатам РФА авторы обнаружили незначительное увеличение размеров кобальта на поверхности УНТ. Так, при увеличении промотора с 1 до 4 масс. % размер частиц металла снизился на 15%. Авторы связали этот эффект с уменьшением количества мест локализации активных центров при добавлении промотора. Вместе с тем, при введении рутения снижалась температура восстановления увеличивалась конверсия CO и селективность по фракции  $\text{C}_{5+}$ , в то время как количество метана уменьшалось. Аналогичная зависимость замечена и при использовании оксида алюминия в качестве носителя. Стоит, при этом, отметить, что катализатор Co/УНТ оказался более селективным по отношению к тяжелым углеводородам.

Авторы работы [38] отмечали, что добавление Pd снижало активность катализатора. Селективность сместилась в сторону образования более легких

углеводородов, олефинов и спиртов. Это связано с тем, что палладий ускоряет адсорбцию водорода.

#### **1.4. Носители для катализаторов процесса Фишера-Тропша**

Классическими промышленными носителями для катализаторов ПФТ являются оксиды кремния, титана, алюминия, их используют компании Sasol, Shell, Chevron [42]. Главными преимуществами таких систем является относительно высокая площадь поверхности, стабильность и доступная цена. В то же время оксидные подложки обладают рядом недостатков. При их использовании часто требуются дорогостоящие промоторы. Также они могут реагировать с металлом и образовывать сложные оксиды [30,43,44]. Помимо этого, существует еще один не менее важный недостаток – низкая теплопроводность. Этот параметр существенен ввиду того, что образование углеводородов сопровождается выделением большого количества тепла, которое нужно отводить, чтобы избежать локальных перегревов и, как следствие, спекания частиц металла или самого носителя.

В качестве альтернативы оксидным носителям рассматривают углеродные материалы (УМ), такие как активированные угли, графит, сажа и УНТ. Углерод является уникальным материалом и используется во многих технологических процессах. Углеродные материалы обладают широким спектром физико-химических свойств: электрическая проводимость, высокая удельная площадь поверхности и пористость, возможность модификации поверхности [45].

Однако УМ не могут использоваться в реакциях гидрирования при температурах выше 700-800 К (образуется метан), а также в реакциях окисления выше 500 К (УМ сгорают), но, несмотря на это, углеродные носители имеют ряд преимуществ относительно оксидных материалов:

- 1) устойчивы к кислотным и основным средам
- 2) стабильны при высоких температурах в инертной среде
- 3) структуру можно модифицировать для варьирования пористости и полярности

Данные преимущества увеличили спрос на УМ, в том числе и в катализе, например, при очистке терефталевой кислоты, ключевого вещества в производстве

полиэфиров [46]. Кислая среда и высокая температура не позволяют использовать оксидные материалы в качестве носителя в данном процессе.

Химическая инертность УМ к металлам и промоторам позволяет получить более активные и селективные каталитические системы, что актуально для процессов гидрирования СО и СО<sub>2</sub> в жидкие углеводороды [45]. Различные виды УМ, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, должны найти широкое применение в процессах адсорбции и катализе.

### **1.5. Углеродные наноматериалы – носители катализаторов**

За последние 15-20 лет открыто и исследовано в катализе множество углеродных материалов, таких как углеродные нанотрубки и нановолокна, углеродные сферы и мезопористые угли, графен и т.д. Наиболее часто внимание исследователей сфокусировано на наиболее современных и структурированных УМ – УНТ и графену, а также их сравнению с активированным углём (АУ) [47–51].

АУ, хоть и имеет наибольший показатель  $S_{уд}$ , не нашел широкого применения в ПФТ ввиду микропористости, из-за которой сильно уменьшается размер частиц кобальта и повышается селективность по метану [52]. Углеродные нановолокна, сферы, нанотрубки, в отличие от АУ, имеют в своей структуре мезо и макропоры, что делает эти материалы более выгодными для использования в ПФТ [10]. УНТ являются более предпочтительными также благодаря высокой тепло- и электропроводности, а также стабильности [53,54].

Катализаторы ПФТ на основе углеродных нановолокон (УНВ) одними из первых исследовала группа под руководством профессора де Йонга из университета Утрехта. Катализаторы Со/УНВ показали высокую активность и стабильность без промотирования, что делает эти системы интересными для дальнейшего изучения [55,56]. В таблице 1.2 приведены характеристики катализаторов, нанесенных на разные углеродные носители.

Таблица 1.2 – сравнение катализаторов на углеродных носителях. УНС - углеродные наносферы, УНВ - углеродные нановитки, УНТ - углеродные нанотрубки, УМВ - углеродные микровитки.

Катализатор	A, *10 <sup>-5</sup> моль CO/(гCo·с)	X <sub>co</sub> , %	Селективность			Ссылка
			C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	
*10Co-5Fe/УНС	1,3	4	19	12	69	[47]
*10Co-5Fe/УНВ	16	43	28	7	65	
**15Co/УНТ	-	26	31	7	62	[57]
**15Co/УНС	-	4	4	1	95	
***15Co/графен	35	75	10	1	89	[58]
***15Co/УНТ	25	60	13	2	85	
·15Co/УНТ	-	26	26	12	62	[59]
·15Co/УНВ	-	23	35	9	56	
·15Co/УМВ	-	9	16	4	80	

\* H<sub>2</sub>/CO=2, GHSV=3 л/Г<sub>кат</sub>ч, P=2 МПа, T=250°C; \*\* H<sub>2</sub>/CO=2, GHSV=3,84 л/Г<sub>кат</sub>ч, P=0,8 МПа, T=225°C; \*\*\* H<sub>2</sub>/CO=2, GHSV=3,84 л/Г<sub>кат</sub>ч, P=1,8 МПа, T=220°C; · H<sub>2</sub>/CO=2, GHSV=2,7 л/Г<sub>кат</sub>ч, P=0,8 МПа, T=225°C

Сравнение Co-Fe катализаторов на основе УНС и УНВ было приведено в работе [47]. Авторами замечено, что лучшая дисперсия и узкое распределение частиц катализатора по размеру наблюдалось на УНС, тогда как на УНВ преобладали агломерированные частицы (рисунок 1.3). Высокой дисперсии металлических частиц в системе Co-Fe/УНС способствовала повышенная химическая реакционная способность материала, что, в свою очередь, привело к сильному взаимодействию металла с носителем, которое отразилось в более высокой температуре восстановления.

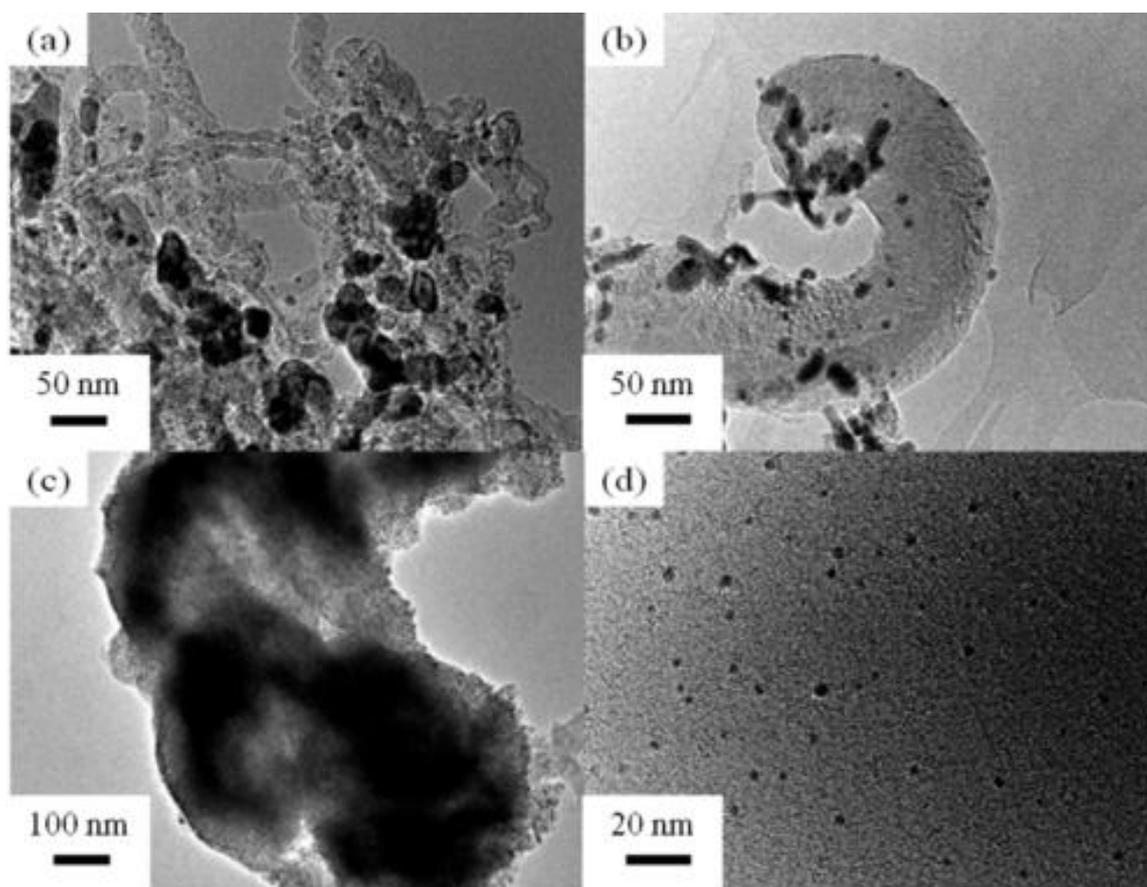


Рисунок 1.3 - микрофотографии ПЭМ образцов Co-Fe/УНВ и Co-Fe/УНС

Несмотря на то, что средний размер частиц оказался практически идентичным в обоих случаях, катализатор Co-Fe/УНС показал низкую активность в ПФТ. Авторы предположили, что сильное взаимодействие металл-носитель препятствует адсорбции реагентов на активных центрах [35]. В то же время коэффициент роста цепи у катализатора Co-Fe/УНС выше, и в продуктах преобладает дизельная фракция, тогда как при использовании Co-Fe/УНВ – бензиновая и керосиновая.

Ксионг в своей работе [47] исследовал углеродные наносферы (УНС) в качестве подложки кобальтового катализатора. УНС легче приготовить, чем УНТ, а также они не содержат металлических примесей. Помимо этого автор отмечает тот факт, что кривизну поверхности УНС можно контролировать на этапе приготовления. Существенным недостатком УНС в случае применения в качестве носителя является их малая площадь поверхности ( $S_{уд}=3-5 \text{ м}^2/\text{г}$ ), а также инкапсулирование частиц кобальта внутрь материала, ввиду чего образуется значительное количество метана.

Среди всех углеродных материалов УНТ выделяются за счёт упорядоченной графеновой структуре. По сравнению с графеном  $\pi$ -электронная плотность в УНТ смещается из-за кривизны слоёв, что приводит к дефициту электронов на внутренней поверхности и обогащению ими внешней. Сдвиг электронной плотности позволяет равномерно диспергировать частицы металла с узким распределением по размеру [60].

В работах [61–64] подробно описывается применение УНТ в катализе, в том числе и в ПФТ. Главными отличительными особенностями катализаторов на основе УНТ является высокая активность и селективность относительно тяжелых углеводородов, которые достигаются без добавления дорогостоящих промоторов.

В работе [59] авторы сравнивали кобальтовые катализаторы, нанесённые на УНТ, УНВ и углеродные микровитки (УМВ). Помимо этого они изучали зависимость активности от локализации металла. Методом низкотемпературной адсорбции азота установлено, что система Co/УНТ имела наибольшую площадь поверхности, а также размер и объем пор. Максимальная термостабильность замечена для образцов, нанесенных на УНТ и УНВ. Авторы объясняют этот эффект тем, что трубки и волокна менее функционализированы кислородными группами, в отличие от нановитков. На основании спектров КР авторы сделали вывод о том, что УНТ и УНВ имеют схожую структуру и находятся в  $sp^2$ -гибридизации, тогда как нановитки находятся преимущественно в  $sp^3$ -гибридизации. Авторы отмечают, что наибольшая дисперсия получена на катализаторе Co/УНТ, тогда как лучшую восстанавливаемость показал образец Co/УНВ, что связано с меньшим количеством функциональных групп в УНВ. В ходе испытаний выявлено, что катализатор Co/УНТ проявил большую активность, тогда как максимальная селективность по фракции  $C_{5+}$  наблюдалась в системе Co/УМВ. Авторы объяснили этот эффект более узким распределением частиц кобальта, нанесенных на УМВ в диапазоне 5-8 нм благодаря большему количеству функциональных групп носителя, но в то же время система Co/УМВ обладала наименьшей активностью ввиду меньшей дисперсии металла.

В работе [58] Тавасоли с сотрудниками изучали активность кобальтовых катализаторов, нанесенных на графен и УНТ. По спектрам КР авторами выявлено, что полученный графен имел более дефектную структуру, чем нанотрубки.

Повреждения поверхности являлись местами стабилизации металла. Отмечено, что при равной стабильности каталитическая система Со/графен показала большую активность и селективность по фракции  $C_{5+}$ , благодаря большей площади поверхности носителя, которая позволила снизить температуру восстановления и добиться более высокой дисперсии.

Однако стоит отметить, что процесс получение графена гораздо более затратный и трудоемкий, чем получение УНТ. Этот факт затрудняет использование его, как носителя катализаторов, в больших масштабах.

Можно заключить, что высокая активность системы Со/УНТ достигается благодаря более высокой способности к восстановлению и оптимальной дисперсией кобальта на поверхности. Одновременно с этим УНТ обладают повышенной термостабильностью, превышающую данный показатель большинства других нанокремниевых материалов, тестируемых в катализе [45].

## **1.6. Сравнение оксидных и углеродных носителей**

В работе [65] авторы сравнивали кобальтовые катализаторы нанесенный на  $Al_2O_3$ , углеродные нанотрубки и композиты на их основе. Наибольшая активность была замечена при использовании УНТ и композита УНТ/ $Al_2O_3$  в качестве носителя. Авторы объясняют этот эффект более полным восстановлением катализатора до металлического кобальта. Наибольшая селективность по фракции  $C_{5+}$  наблюдалась для катализаторов Со/УНТ- $Al_2O_3$  и Со/окисленные УНТ. Авторы сделали вывод о том, что для углеродных носителей важную роль играет фактор увеличения объёмной концентрации Со, так как это позволяет ускорить диффузию реагентов к металлу.

В работах [53,66] сравнивали Со катализаторы нанесенные на УНТ и  $Al_2O_3$ . Данные РФА показали наличие в рентгенограмме катализатора Со/ $Al_2O_3$  фазу алюмината кобальта, тогда как фаза карбида кобальта в образце Со/УНТ отсутствовала, что говорит об инертности углеродного носителя по отношению к металлу. Показано, что в случае использования катализатора 15%Со/УНТ сдвиг температур восстановления оксидов кобальта идет в меньшую сторону. При относительно равной селективности по всем фракциям катализатор на основе УНТ

имеет большую активность, это связано с тем, что на оксидном носителе сформировались более крупные частицы кобальта и агломераты диаметром около 60 нм, тогда как на углеродном носителе зафиксировано распределение 10-20 нм.

Похожие результаты получены в работе [67], в которой сравнивают кобальтовый катализатор нанесенный на УНТ и SiO<sub>2</sub>. При изучении катализаторов методом ТПВ замечено, что полное восстановление катализатора Co/УНТ происходит в два этапа и значительно раньше чем Co/SiO<sub>2</sub>. Уширение второго пика вплоть до 700°С связано с газификацией УНТ. В случае катализатора на оксиде кремния кобальт на поверхности содержится в виде больших кластеров, тогда как в катализаторе Co/УНТ – в виде частиц, как показано на рисунке 1.4 а,б.

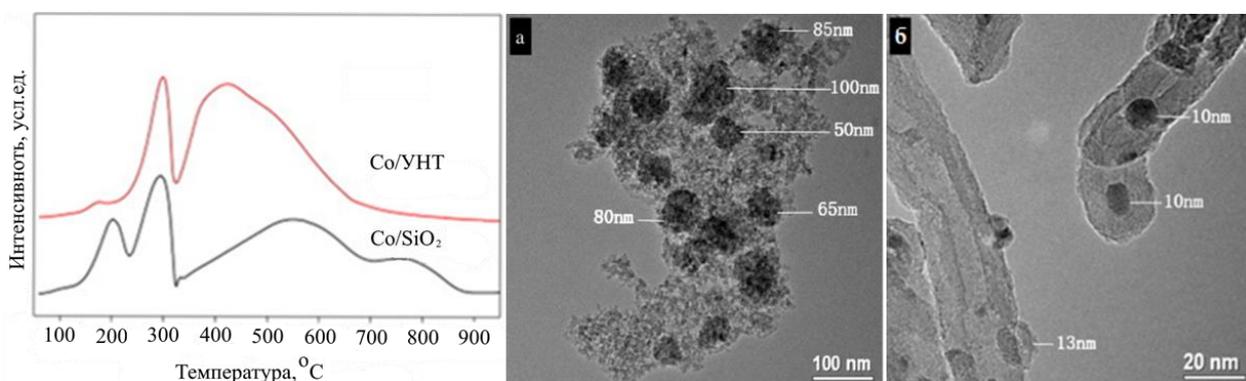


Рисунок 1.4 – профиль ТПВ катализаторов на основе УНТ и SiO<sub>2</sub> и микрофотографии ПЭМ катализаторов, а) Co/SiO<sub>2</sub> б) Co/УНТ

Использование УНТ в качестве носителя позволило достичь более узкого распределения частиц металла по поверхности, чем на кремнеземе, что необходимо для достижения более высокой активности [68]. Благодаря меньшему размеру кристаллитов кобальта, часть из них инкапсулировалась в канал трубки, что позволяет достигать больших значений селективности по отношению к тяжелым углеводородам за счет большего времени удержания молекул СО. Замечено, что Co/УНТ имеет большую производительность, активность, селективность по фракции C<sub>5+</sub> в сравнении с катализатором, нанесенным на SiO<sub>2</sub>, авторы связывают это с более полным восстановлением кобальта.

## 1.7. Модификация поверхности УНТ

Ввиду того, что поверхность УНТ довольно гладкая и содержит незначительное количество дефектов и кислорода, для нанесения металла чаще всего требуется её функционализация. К примеру, кислотные группы координируют частицы кобальта при приготовлении каталитических систем, тем самым повышая его дисперсию [65].

Самым распространенным лабораторным методом модификации поверхности УНТ является её окисление. В качестве окисляющих агентов могут выступать  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также смеси  $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3+\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$  [69]. Такая обработка приводит к частичной деструкции поверхности УНТ, как показано на рисунке 1.5.

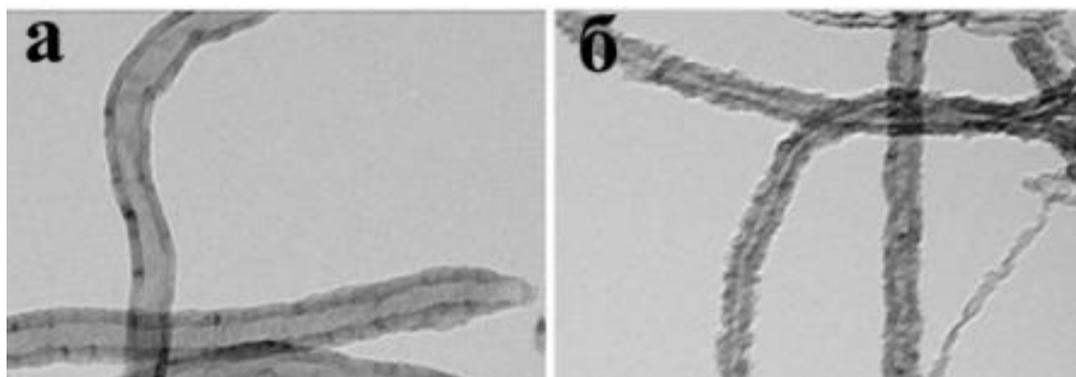


Рисунок 1.5 – микрофотографии УНТ, а) до обработки  $\text{HNO}_3$  б) после обработки  $\text{HNO}_3$  [70].

После окислительной обработки на поверхности УНТ образуются кислородсодержащие группы, в основном, карбоксильные и гидроксильные (рисунок 1.6) [71].

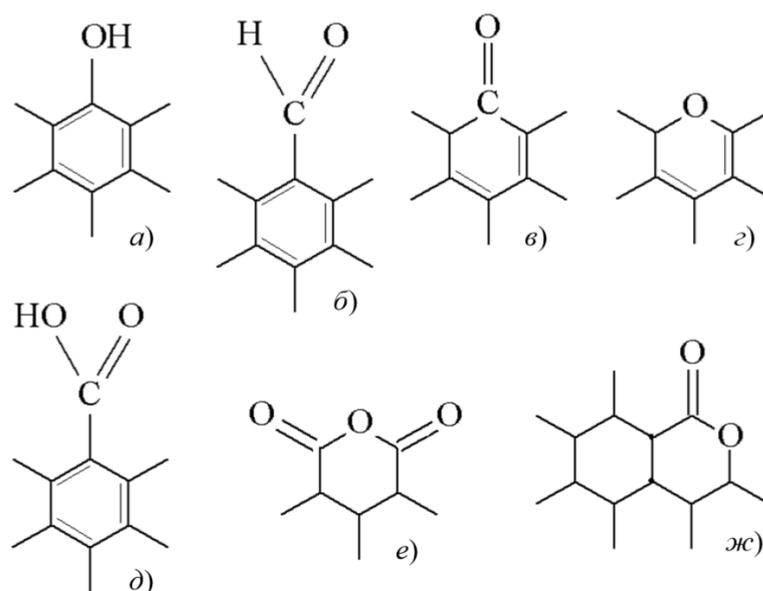


Рисунок 1.6 – кислородные группы, образующиеся при окислении УНТ, а – гидроксильная (фенольная); б – альдегидная; в – кетонная; г – эфирная; д – карбоксильная; е – ангидридная; ж – лактонная [69]

Авторы работ [72,73] изучали влияние функционализации носителя кислородными группами на активность системы Co/УНТ. Выявлено, что поверхность, обогащенная кислородом, позволяет достичь более узкого распределения частиц, за счет большего числа мест локализации металла, и, как следствие, снизить температуру восстановления. Также обнаружено, что скорость спекания катализатора была выше на неокисленном носителе, скорее всего это связано с нехваткой центров стабилизации. Каталитические испытания показали большую активность системы Co/O-УНТ, однако вероятность роста цепи, и, как следствие, более высокая селективность по фракции C<sub>5+</sub> была достигнута на системе Co/УНТ. Это связано с увеличением времени удержания интермедиатов на крупных частицах кобальта (> 10 нм) [74,75].

Влияние окислительной обработки носителя на каталитические свойства системы Co/УНВ подробно рассмотрено в работе [76]. Предположено, что кобальт, нанесенный на функционализированный носитель, способен полностью окисляться в ПФТ под влиянием поверхностных кислородных групп, что приводит к дезактивации катализатора.

Подробное влияние функционализации носителя на каталитические показатели Co/УНТ описаны в работах [77,78]. Отмечено, что при увеличении времени окисления УНТ сначала замечен рост площади поверхности и объема пор, а после - резкое снижение этих показателей ввиду разрушения структуры УНТ. Также установлено, что рост количества кислорода на поверхности носителя зависит от времени обработки азотной кислотой [77]. Одновременно с этим снижался и средний размер частиц Co с 7 до 4 нм после 15 часов окисления, однако после 20 часов замечен рост кристаллитов до 7,5 нм. Каталитические испытания систем Co/УНТ и Co/O-УНТ показали, что при уменьшении  $D_{cp}(Co)$  увеличивался показатель TOF. Авторы объяснили этот эффект внедрением металлических частиц в канал трубки, в этом случае увеличивалось время контакта реагентов на активном центре.

В работе [78] отмечено, что количество кислотных центров при обработке азотной кислотой не меняется после 2 часов окисления. Но в то же время после функционализации носителя замечен резкий рост соотношения  $I_D/I_G$ , что говорит о практически полном исчезновении графитовой структуры УНТ. Однако большую активность в ПФТ проявила система на неокисленном носителе, ввиду наличия гексагональной структуры кобальта, которая, как отмечают некоторые исследователи [79,80], проявляет более высокую активность. В то же время система Co/O-УНТ продемонстрировала повышенную термическую стабильность ввиду более сильной связи металл - носитель.

Влияние окисления носителя на каталитические характеристики кобальтовых катализаторов ПФТ, нанесенных на УНТ, исследовала группа Де Йонга в работе [81]. Они обнаружили, что лучшее восстановление кобальта наблюдалось на неокисленном носителе и при более низких температурах. Это связано с сильным взаимодействием Co-носитель в системе Co/O-УНТ. Также замечено, что частицы кобальта в системе Co/УНТ обладали более высокой степенью кристалличности, чем в системе Co/O-УНТ. Во многом этот факт определил показатель высокой активности и низкой дезактивации катализатора Co/УНТ.

Авторы работы [82] экспериментальным путем определили, что модификация носителя путем обработки смесью 25% раствора  $NH_3$  и 30% раствора  $H_2O_2$  позволяет получить частицы Co в диапазоне 6-9 нм. Также отмечено, что при такой

функционализации удастся приготовить катализатор с максимальным количеством внутриканального кобальта, ввиду чего увеличивается время контакта реагентов с активными центрами. Обнаружено, что катализатор на обработанном носителе оказался более стабильным в ПФТ и менее подвержен дезактивации.

Другим эффективным способом функционализации поверхности УНТ является метод внедрения гетероатома в структуру (рисунок 1.7). Появление азота провоцирует изменение и искривление поверхностного слоя УНТ.

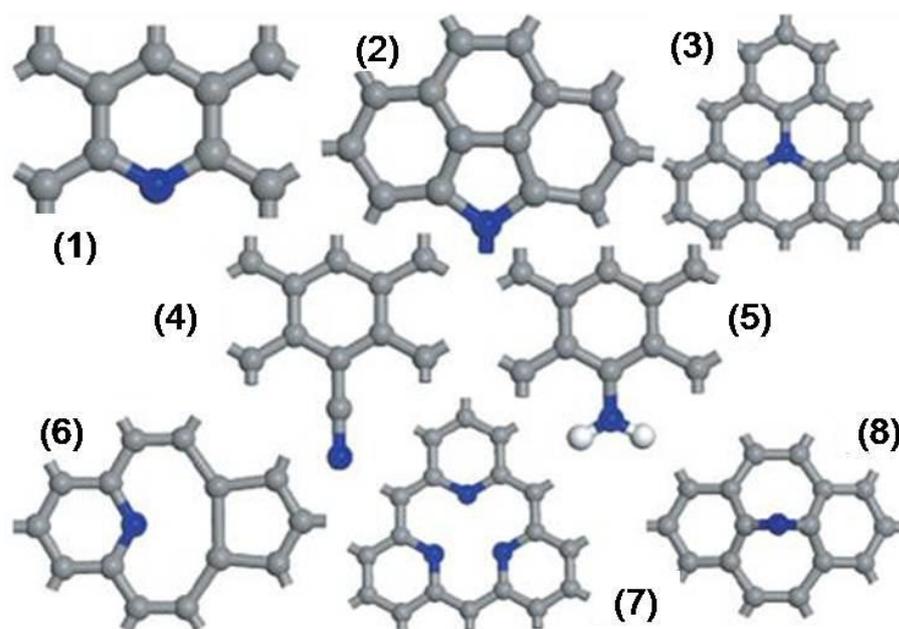


Рисунок 1.7 - различные состояния азота в углеродной структуре, N: (1) пиридиноподобное состояние ( $N_{Py}$ ), (2) пиррольное ( $N_{Pyr}$ ), (3) графитоподобное ( $N_Q$ ), (4) нитрильная  $-C\equiv N$  группа, (5) аминогруппа  $-NH_2$ , (6) комплекс  $N_{Py}$ -углеродная вакансия ( $NV$ ), (7) комплекс  $(N_{Py})_3$  – углеродная вакансия ( $N_3V$ ), (8) мостиковый азот [83]

Присутствие азота позволяет изменить структуру углеродных материалов, что позволяет использовать их в качестве адсорбентов [84] и носителей для катализаторов [85].

В работах [86,87] изучали углеродные наносферы (УНС) и их азотдопированные аналоги, в качестве носителей кобальтового катализатора. Наибольшая активность и селективность по метану достигалась на катализаторе Co/N-УНС, авторы связывают это с меньшим размером частиц кобальта на

поверхности. Однако в работе [88] авторы утверждают, что азот не влияет на распределение частиц по поверхности, одновременно с этим атомы азота действуют как доноры электронов и усиливают диссоциацию CO.

В работе [89] авторы отмечают влияние атомов азота на распределение частиц металла, при сравнении кобальтовых катализаторов, нанесенных на УНТ и N-УНТ. Замечено, что кристаллиты кобальта имели меньший размер и были более равномерно распределены на носителе N-УНТ. Авторы объясняют это тем, что внедрение азота в структуру носителя увеличивает количество дефектов и раскрывает каналы трубки, за счет этого становится больше частиц, которые распределены непосредственно во внутриканальном пространстве трубки. По причине того, что катализатор Co/N-УНТ имел более мелкие кристаллиты, авторами были получены более легкие углеводороды состава C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub> (рисунок 1.8), тогда как в случае Co/УНТ были получены более тяжелые парафины.

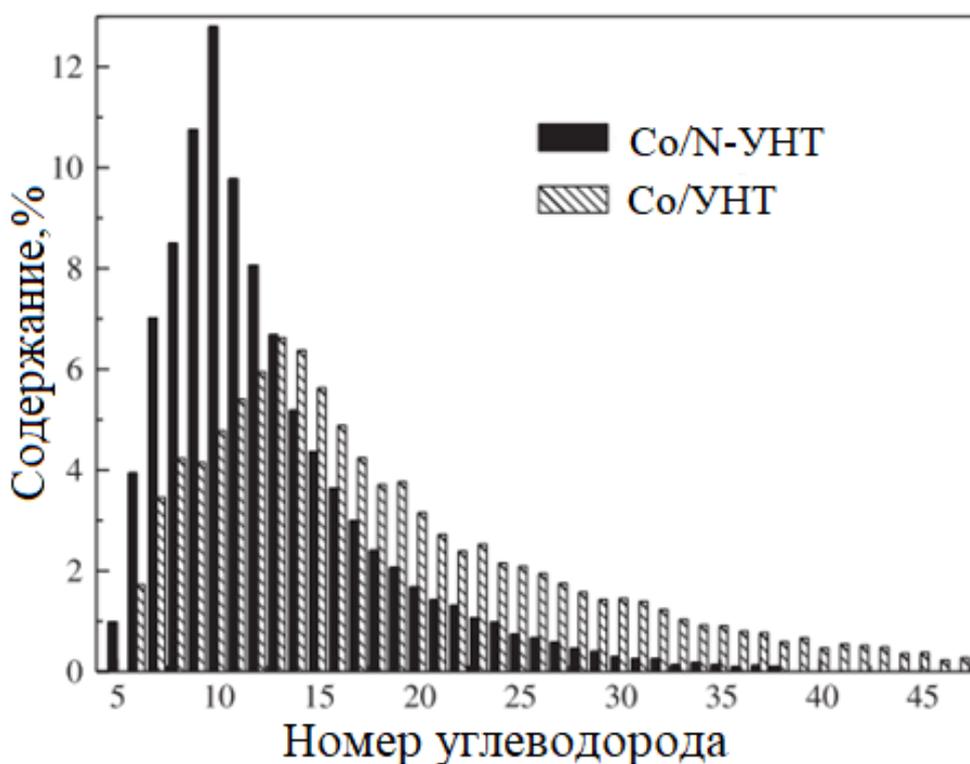


Рисунок 1.8 - распределение продуктов [89].

В работе [90] в качестве носителя кобальтового катализатора авторы использовали графен и его аналог, допированный атомами N. Методом

спектроскопии комбинационного рассеивания показано, что функционализированный носитель более дефектен и следовательно имеет больше участков стабилизации металла. Авторами замечено, что лучшая дисперсия и более низкая температура восстановления наблюдались на азот-допированном носителе. В ПФТ большую активность показала система Co/N-графен.

Использование N-УНТ в качестве носителя для катализатора ПФТ позволяет стабилизировать частицы металла меньшего размера с более узким распределением по диаметрам, чем УНТ.

На сегодняшний день в литературе существуют разногласия в вопросе влияния азота на распределения частиц, но все авторы отмечают тот факт, что модифицированный углеродный носитель проявляет большую активность в ПФТ (таблица 1.3).

Таблица 1.3 - сравнительная характеристика катализаторов на разных носителях.

Катализатор	X <sub>CO</sub> , %	A, *10 <sup>-5</sup> моль CO/(гCo·с)	α	Селективность, %			Ссылка
				CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	
*10Co/УНС	26	2,7	-	13	8	79	[86]
*10Co/N-УНС	34	3,5	-	16	9	75	
**3Co/УНС	10	1,0	0,57	15	34	51	[87]
**3Co/N-УНС	10	2,5	0,76	4	21	75	
***10Fe/УНТ	44	2,6	0,53	29	13	58	[88]
***10Fe/N-УНТ	70	5,5	0,65	13	26	61	
·20Co/УНТ	56,6	-	0,88	14	2	84	[89]
·20Co/N-УНТ	74,3	-	0,8	17	3	80	
··15Co/графен	70,6	-	-	12	1	87	[90]
··15Co/N-графен	74,5	-	-	15	1	84	
···10Co/МГФ	6,3	1,5	-	<20	<10	>70	[91]
···10Co/N-МГФ	13,9	3,2	-	28	30	33	
···10Co/O-МГФ	31,9	7,6	-	48	20	30	
···10Co/N-O-МГФ	19	4,6	-	25	43	25	

\* - H<sub>2</sub>/CO=2, P=1 МПа, T=220°C; \*\* - H<sub>2</sub>/CO=2, P=2 МПа, T=220°C; \*\*\* - H<sub>2</sub>/CO=2, GHSV=2,4 л/г<sub>кат</sub>/ч, P=0,8 МПа, T=275°C; · - H<sub>2</sub>/CO=2, GHSV=6,8 л/г<sub>кат</sub>/ч, P=2 МПа, T=230°C; ·· - H<sub>2</sub>/CO=2, GHSV=3,6 л/г<sub>кат</sub>/ч, P=1,8 МПа, T=220°C; ··· - H<sub>2</sub>/CO=2, GHSV=6 л/г<sub>кат</sub>/ч, P=2 МПа, T=240°C

Исходя из анализа литературных данных можно заключить, что оптимальная степень функционализации носителя кислородными и азотными группами позволяет получить более активную и стабильную каталитическую систему, которая менее подвержена спеканию.

## **1.8. Дезактивация кобальтового-катализатора ПФТ**

Дезактивация кобальтовых катализаторов ПФТ, как правило, включает в себя такие явления, как: отравление активного центра каталитическими ядами, высаживание поверхностного углерода, карбидизацию, повторное окисление металла, образование смешанных соединений металла, изменение поверхности носителя, спекание частиц. В более ранних работах по изучению дезактивации катализаторов ПФТ, авторы считали, что образование оксидов за счет повторного окисления металла является главной причиной снижения активности, но современные исследования склоняются к тому, что спекание частиц металла играет более важную роль [92–98].

### **1.8.1. Спекание частиц металла**

Спекание - энергетически выгодный процесс с точки зрения термодинамики, поэтому, зачастую оно является основной причиной дезактивации катализатора. Многие исследователи, в том числе и из компании Sasol, считают, что спекание происходит из-за тепла, выделяемого во время синтеза и рассматривают это явление как основную причину потери активности [99–101].

В литературе подробно описаны 2 механизма укрупнения кристаллитов : Оствальдсовское созревание и коалесценция (рисунок 1.9). Созревание по Оствальду - процесс переноса атомов от более мелких частиц к более крупным ввиду энергетической выгоды поверхности последних. При коалесценции происходит столкновение и образование одной частицы из двух. Механизм спекания ускоряется в присутствии паров воды [102,103], а также может происходить через диффузию по поверхности носителя или через газовую фазу и

включать в себя следующие процессы: (1) эмиссия атомов металла, (2) адсорбция и захват атомов металла на поверхности носителя, (3) диффузия атомов металла через подложку, (4) нуклеация частиц металла, (5) коалесценция между двумя металлическими частицами, (6) захват атомов или молекул частицами металла, (7) удаление металла через образование летучего соединения, (8) испарения атомов металла [104]. В целом это явление считают необратимым процессом, однако при регенерации кобальт может восстанавливать свою дисперсию [104–107].

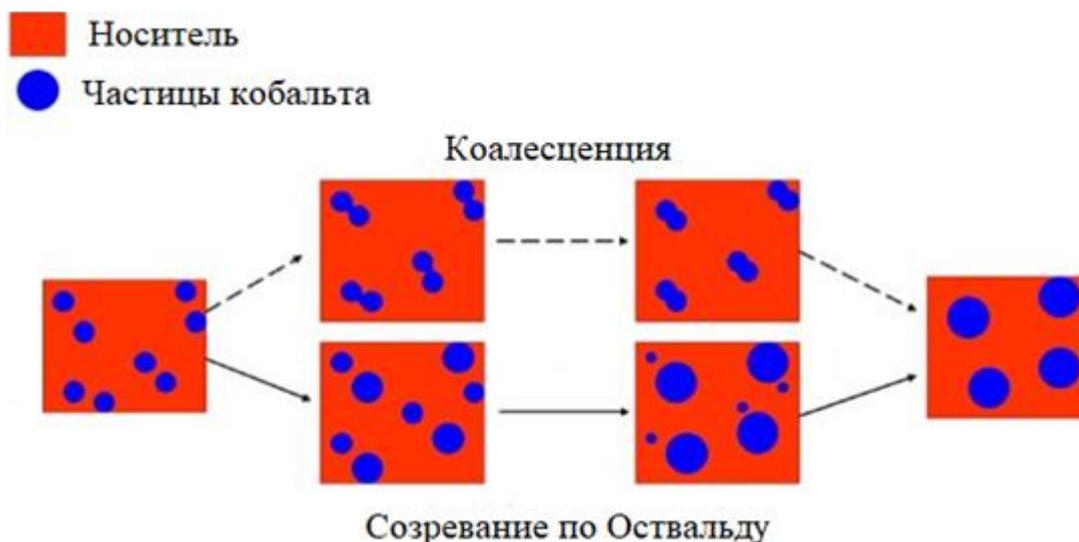


Рисунок 1.9 - механизмы спекания частиц [105].

В работе [108] исследователи изучали кобальтовый катализатор на основе УНТ. Авторы предполагают, что рост поверхностных частиц кобальта связан с обогащением внешней части носителя электронами. Этот эффект ослабляет связь металл-носитель, тем самым ускоряя процесс укрупнения частиц.

Тавасоли в работе [109] отмечает прямую зависимость снижения активности от размера частиц. Вместе с тем, скорость спекания зависела от носителя. Так, например, УНТ являются более чувствительной подложкой к спеканию частиц, чем графен. За 500 часов размер кобальта на УНТ вырос на 27%, тогда как металл в системе Со/графен увеличился на 13%, несмотря на то что в системе Со/УНТ были получены частицы большего размера (рисунок). Спекание и потеря активности, как отмечают авторы, напрямую связаны с большим количеством воды, образовавшейся в ПФТ. Однако, не смотря на то, что активность системы

Co/графен выше чем Co/УНТ, скорость роста частиц металла на графеновом носителе значительно ниже. Это связано с гидрофобностью носителя [110].

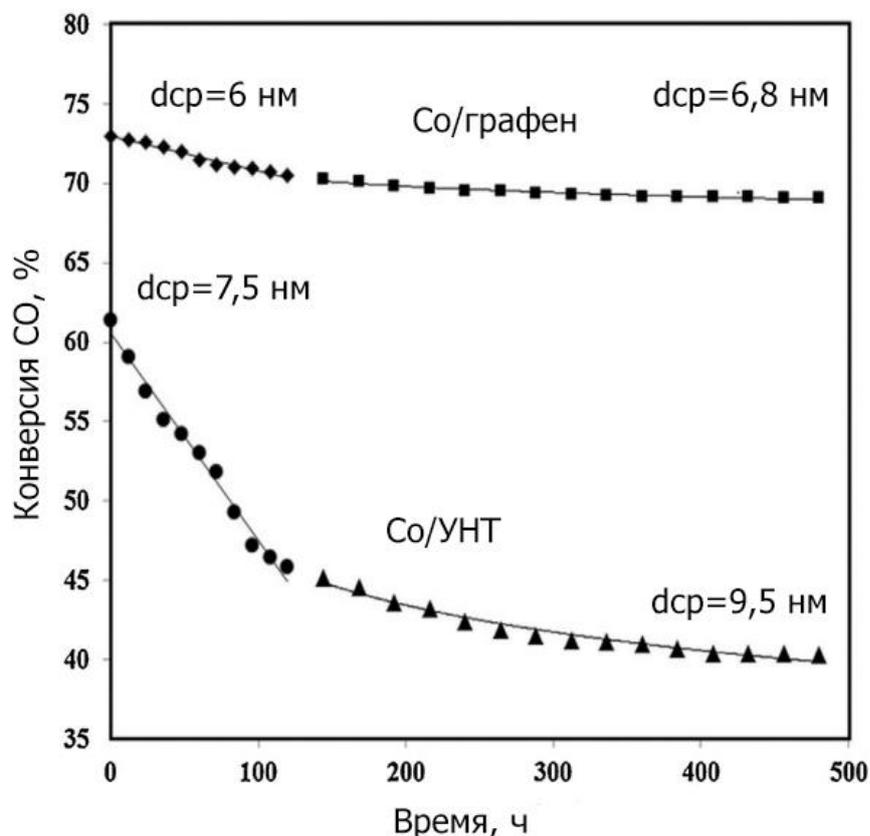


Рисунок 1.10 - стабильность и дезактивация катализаторов на основе графена и УНТ.

В работе [108] рассмотрена дезактивация и стабильность Co катализаторов на основе УНТ при  $T=220^{\circ}\text{C}$ ,  $P=2$  МПа,  $\text{H}_2/\text{CO}=2$ . Авторами замечено, что примерно 65-70% частиц кобальта содержится в порах УНТ (как представлено на рисунке). Этот эффект связан с капиллярными силами, которые втягивают частицы металла во время приготовления катализатора методом пропитки. Методом ПЭМ обнаружено, что металлические частицы кобальта внутри трубки имеют гораздо меньший размер, чем частицы, диспергированные на поверхности (рисунок 1.11). Авторами замечено, что скорость роста частиц, которые находятся внутри канала трубки, намного ниже скорости поверхностных частиц. Очевидно, что стенки УНТ препятствуют спеканию металла.

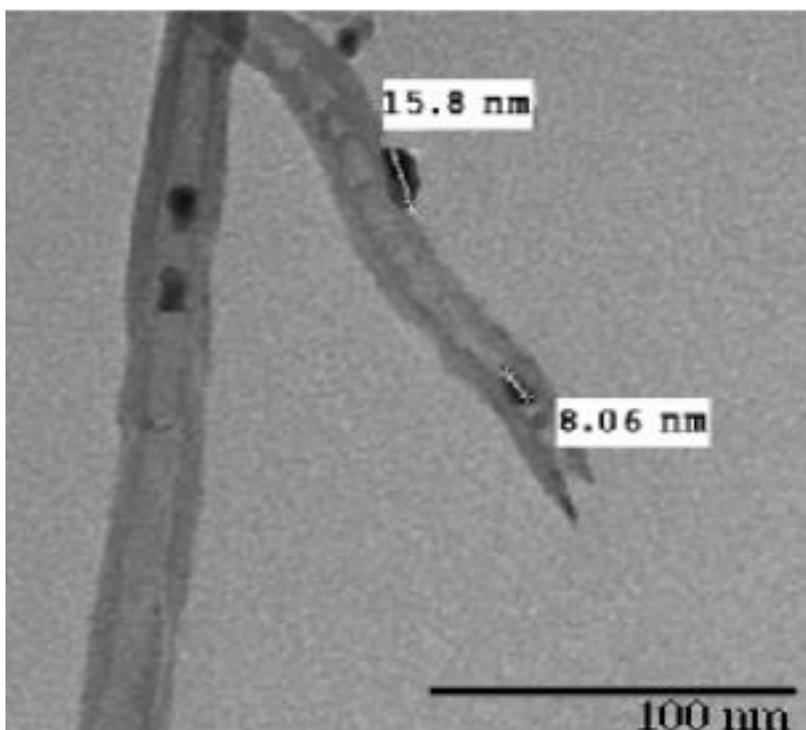


Рисунок 1.11 - микрофотографии ПЭМ катализатора Co/УНТ

Установлено, что внутри каналов трубки отсутствуют агломерации кобальта, тогда как на поверхности в большом количестве наблюдаются частицы  $>40\text{nm}$ , что приводит к уменьшению количества активных центров и, как следствие, снижению активности. Методами ПЭМ и РФА показано, что дисперсия и количество восстановленного кобальта, в отработанном катализаторе, на 10% ниже, чем в свежеприготовленном образце. Авторы пришли к выводу, что спекание, как механизм дезактивации, является основным, также они заметили, что этот процесс можно замедлить путем инкапсулирования частиц кобальта в канал трубки, но это приводит к увеличению времени удерживания молекул CO, в следствие чего образуются более тяжелые углеводороды.

### *1.8.2. Повторное окисление*

Гипотеза о повторном окислении активных центров катализатора распространена, так как основным побочным продуктом ПФТ является вода [111]. Известно, что окисление объемного кобальта маловероятно в условиях ПФТ, но в то же время образование оксидов возможно, если металл имеет наноразмеры [112]. Например, Бертолли с сотрудниками показали, что периодическое добавление воды к кобальтовому катализатору, промотированному Re, приводит к постоянной потере активности. При последующем восстановлении катализатор регенерируется лишь до 80 % от исходной активности, что связано со спеканием частиц кобальта. [104,113].

Работы по изучению дезактивации проводились компанией ExxonMobil [114]. Авторами замечено, что кобальтовый катализатор повторно окисляется при высоких парциальных давлениях воды, что доказано методом РФА. Максимальная скорость образования оксидов кобальта достигается при конверсии CO > 90%, так как в этом случае повышается скорость образования побочных продуктов.

Тавасоли с сотрудниками предположили, что если катализатор содержит кристаллиты кобальта размером менее 4,4 нм, то они будут повторно окисляться, тем самым снижая активность. Также авторы заметили, что дезактивация катализатора зависит от парциального давления воды и синтез газа в системе. Так при  $P(\text{H}_2\text{O})/(P(\text{H}_2)+P(\text{CO})) > 0,75$  основным фактором потери активности является повторное окисление кобальта [102,103].

По влиянию воды на активность катализаторов существует и иное мнение. Так, например, Хильмен с сотрудниками изучали активность катализаторов Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Re-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, к которым периодически добавляли воду. В результате исследования обнаружено, что наноразмерный Co может повторно окисляться в присутствии воды лишь частично, а окисление крупных частиц в условиях ПФТ маловероятно [115].

Беземер в своей работе [116] изучал влияние воды на процесс повторного окисления на примере кобальтового катализатора на основе углеродных нановолокон. Соотношение H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> меняли в диапазоне 1-30. Выявлено, что окисление кобальта водой возможно, но только при отсутствии водорода. Более

того, по данным работы [101] повторное окисление термодинамически невыгодно в промышленных условиях ПФТ.

### **1.8.3. Карбидизация**

Одной из причин снижения активности катализаторов ПФТ является образование неактивных карбидов. Но вероятность образования соединений  $\text{Co}_2\text{C}$  и  $\text{Co}_3\text{C}$ , значительно ниже, чем образование  $\text{Fe}_3\text{C}$ , так как скорость диффузии углерода в кобальт намного ниже, чем в железо [104]. Несмотря на это некоторые исследователи утверждают, что карбиды кобальта могут образовываться в ПФТ. Некоторые носители, такие как  $\text{La}_2\text{O}_3$ , способствует образованию  $\text{Co}_2\text{C}$  [18], однако этот катализатор проявляет высокую селективность по отношению к спиртам, но в тоже время в работе [101] авторы утверждают о возможности регенерирования каталитических систем на основе оксида лантана путем окисления.

Прямая связь между дезактивацией и образованием карбидов была предложена Дюкре в работе [117]. Катализаторы  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Co-Ru}/\text{TiO}_2$  исследовали методом РФА до и после ПФТ. Обнаружено, что активность катализаторов снижалась при увеличении пика карбида, но в то же время увеличивалась селективность по фракции  $\text{C}_{5+}$ . Однако образование  $\text{Co}_2\text{C}$  наблюдалось лишь для алюминиевого и титанового носителя, тогда как при использовании кремнезема пик карбида отсутствовал [118].

В работе [119] авторы изучали влияние промоторов Ru и Pt на кобальтовый катализатор, нанесенный на оксид алюминия. Методом РФА обнаружено, что на всех катализаторах образуется карбид кобальта. Эти данные согласуются с работой [103], в которой авторы рассказывают о наличие карбидов в отработанном 1000 часов катализаторе  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### **1.8.4. Зауглероживание поверхности**

Атом углерода способен образовывать стабильные углеродные олигомеры, которые в свою очередь образуют крупные агломераты, известные как

полимерный углерод. Олигомеры энергетически более стабильны по сравнению с отдельными атомами, и могут образовывать более правильные структуры, такие как графен. Формирование этих соединений приводит к снижению активности по причине того, полимерный углерод способен полностью покрывать активный центр, тем самым затрудняя диффузию реагентов. В этом случае изменяется состав продуктов реакции, а именно снижается образование жидкой фракции и увеличивается количество твердых парафинов. К тому же, полимерный углерод сдвигает область восстановления при регенерации в более высокотемпературную область [120].

### ***1.8.5. Иные причины дезактивации***

В 1977 году Мадон представил несколько исследований влияния серы на разные катализаторы процесса Фишера-Тропша. Он показал, что небольшое количество этого каталитического яда в формах  $H_2S$  и  $CS_2$  оказывает положительный эффект. В частности, при низких концентрациях увеличился срок службы катализатора, а также выросла селективность по отношению к тяжелым углеводородам, но повышение концентрации до уровня 200 ppm привело к полной дезактивации катализатора [96]. Подобные исследования проводили и авторы в работах [115–118].

Отравлять активные центры катализатора способны и соединения азота в формах  $NH_3$  и  $H_2CN$ , на которых могут адсорбироваться молекулы  $CO$ . Однако, как утверждают авторы, эта дезактивация обратима. Вернуть начальную активность возможно при мягкой обработке водородом [93].

В работе [125] авторами обнаружено, что скорость дезактивации катализатора  $Co/SiO_2$  увеличивается с ростом соотношения  $H_2/CO$ , при котором увеличивалось количество силикатов. Также с помощью РФЭС установлено, что силикаты образовывались преимущественно на поверхности, а не в объеме катализатора. Методом ПЭМ показано, что чем больше соотношение  $H_2/CO$ , тем ниже скорость спекания кристаллитов кобальта.

## 1.9. Регенерация Co катализатора ПФТ

Восстановление активности катализаторов в большей степени описано в патентах, нежели в статьях, ввиду большей заинтересованности промышленных компаний в этих технологиях. Варианты регенерации включают в себя обработку катализатора кислородом воздуха, водородом, монооксидом углерода, а также экстракцию [97].

За последние 70 лет разными исследователями испытано множество попыток восстановить активность кобальтовых и железных катализаторов ПФТ. Реактивацию связывают с процессами окисления, восстановления, комбинации окисления-восстановления при разных температурах и экстракцией. Промышленные катализаторы регенерируют либо *in situ* (Sasol), либо *ex situ* (Shell) [97].

Компания Sasol описывает свой процесс удаления парафинов в три этапа. Первый - восстановление с помощью чистого водорода в течение 2 часов при  $T=220^{\circ}\text{C}$  и затем в течение 2 часов при  $T=350^{\circ}\text{C}$ . После пассивации с  $\text{CO}_2$  катализатор подвергают окислению на воздухе и прокаливанию при  $T=250^{\circ}\text{C}$  и  $P=10$  бар в течение 6 часов. Повторную обработку катализатора водородом проводили при  $T=425^{\circ}\text{C}$  и при этих условиях удалось достигнуть 98% активности от первоначальных показателей. После обработки гептаном восстановленный вновь катализатор испытывали в ПФТ, продемонстрировав работу без видимой потери активности. Данный метод регенерации выгоден, так как позволяет вести процесс в непрерывном режиме [126,127].

В патенте [128] подробно описан метод регенерации кобальтового катализатора, нанесенного на оксид алюминия. Данный процесс включает в себя 3 стадии: удаление парафинов, окисление, восстановление. На первом этапе отработанный катализатор подвергали экстракции. В качестве растворителя использовали гексан или ксилол. После такой обработки остается 5-20% твердых продуктов ПФТ. Следующая стадия регенерации - отжиг в токе кислорода при  $P=4-30$  бар,  $T=150-400^{\circ}\text{C}$  и скорости нагрева  $0,5-3^{\circ}/\text{мин}$ , окисление вели в течение 12 часов. Последующее восстановление вели в токе водорода  $1500\text{мл}/\text{г.кат}/\text{час}$ , при скорости нагрева  $1^{\circ}/\text{мин}$  до температуры  $425^{\circ}\text{C}$ . Активность регенерированного

катализатора составила 92-98% от начальной. Краткие результаты по регенерации промышленных кобальтовых катализаторов ПФТ представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 данные по регенерации катализаторов ПФТ [97].

Владелец технологии	Катализатор	Активность после регенерации, %
Sasol	Co/Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98
Shell	Co/Mn/TiO <sub>2</sub>	100
GTL.F1	Co/Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98-115
ExxonMobil	Co/Re/TiO <sub>2</sub>	100
NipponOil	Co/ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	95
ConocoPhillips	Co/Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80-95
Syntroleum	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
Velocys	Co/Re/TiO <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub>	100

Исследования по регенерации катализаторов на основе УНТ проводились учеными из Ирана [129]. Каталитические испытания 15% кобальтового катализатора, нанесенного на УНТ, вели в течение 400 часов при атмосферном давлении, T=220°C и соотношении H<sub>2</sub>/CO=2. Затем отработанный катализатор подвергли обработке 2 способами. Окислительный метод заключается в удалении углеродных отложений с поверхности катализатора путем подачи кислородсодержащей смеси. Регенерацию проводили при атмосферном давлении при T=220-400°C. Сгорание углеводородов регистрировали с помощью газовой хроматографии до тех пор, пока значение CO<sub>2</sub> не становилось постоянным. После окисления катализатор восстанавливали водород содержащим газом при атмосферном давлении и T=400°C в течение 12 часов. При восстановительной регенерации использовали водород. Процесс проводили при атмосферном давлении и 400°C. Количество удаленного кокса с поверхности регистрировали, измеряя количество выделившегося CH<sub>4</sub>. Эксперимент вели до тех пор, пока количество метана не становилось постоянным. Авторы отмечают тот факт, что в регенерированных катализаторах размер частиц металла больше, чем в отработанном 400 часов образце. По всей видимости, это связано с длительной

высокотемпературной окислительной обработкой, при которой происходит спекание частиц. Методом ТПВ обнаружено, что регенерированные образцы восстанавливаются в области более высоких температур, чем свежий катализатор. Авторы связывают этот эффект с большим размером частиц кобальта, которые труднее восстановить.

Повторные испытания регенерированных катализаторов показали рост активности обоих образцов. Авторы отмечают тот факт, что предпочтительнее использовать метод восстановительной регенерации, так как в этом случае наблюдается более высокая конверсия СО.

Таким образом, подобрав оптимальные условия для регенерации можно приблизиться к исходной активности. При этом на сегодняшний день крайне мало информации о долгосрочных испытаниях катализаторов на основе УНМ в условиях максимально приближенным к промышленным, а также отсутствует информация о трансформациях носителей на этапах приготовления, испытания и регенерации. Вместе с тем, агрессивные условия регенерации могут менять структуру углеродного носителя, что, несомненно, отразится на каталитических показателях [61,130,131].

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Реагенты и оборудование

#### Реагенты:

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч, «Вектон»),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч, «Вектон»),  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  (хч, «Химреактив»), соляная кислота (хч, «Мета-хим»), лимонная кислота (хч, «Химреактив»), аминорексусная кислота (ч, «Вектон»), кислота азотная (хч, «Химмед»), гексан (ЧДА, «Русский химик»), этиловый спирт (96%, «СпиртМед»), ацетонитрил (хч), водный раствор аммиака (хч, «Сигма Тек»), гидроксид натрия (хч), газы: водород (99,98%, НИИКМ), аргон (99,998%, НИИКМ), гелий (99,998%, ПГС), азот (99,98%, НИИКМ), монооксид углерода (99,98%, НИИКМ), углекислый газ (99,98%, НИИКМ)

#### Оборудование:

Ультразвуковая ванна «Ферропласт» (частота 22 кГц, мощность 120 Вт), формирователь газовых потоков (ФГП) «Мета-хром», сушильный шкаф «Binder», муфельная печь «Технотерм», трубчатая печь «Carbolite», установка каталитическая высокого давления «Мета-хром», хроматограф Кристаллюкс 4000М «Мета-хром».

### 2.2. Синтез углеродных материалов

Многостенные УНТ синтезировали методом каталитического пиролиза гексана из газовой фазы в присутствии порошкового катализатора Co-Mo/MgO (рисунок). Катализатор готовили следующим образом: к сухой смеси 200,00 г  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 7,4 г  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 13,68 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , прибавляли 48 мл водного раствора, содержащего 33,2 г глицина и 45,36 г лимонной кислоты. Полученную смесь интенсивно перемешивали до получения вязкой массы тёмно-малинового цвета, помещали в фарфоровую чашку и отжигали при температуре 230°C в течение 5 часов, затем при температуре 500°C в течение 5 часов для удаления примесей.

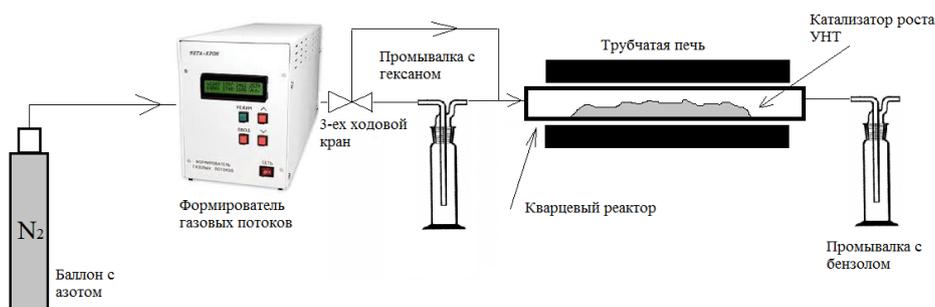


Рисунок 2.1 – схема установки для получения УНТ

Полученный катализатор загружали в трубчатый кварцевый реактор диаметром 150 мм и осуществляли синтез УНТ при температуре 750°C. Азот барботировали через склянку Дрекселя с гексаном со скоростью 300 мл/мин в течение 5 ч, после чего УНТ охлаждали в токе азота (300 мл/мин) до 400°C, а затем в атмосфере воздуха до комнатной температуры для очистки от аморфных образований. Для удаления примесей Co-Mo/MgO УНТ кипятили в HCl<sub>конц</sub> в течение 3 часов, фильтровали и отмывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH. Для фильтрации и промывания использовали тefлоновую фильтровальную воронку с мембранным фильтром (диаметр пор 0,2 мкм), соединенную с колбой Бунзена, подключённой к вакуумному насосу. Образец «УНТч».

Многостенные N-УНТ синтезировали методом прямого каталитического пиролиза из газовой фазы CH<sub>3</sub>CN над катализатором Co-Mo/MgO, который загружали в трубчатый кварцевый реактор и осуществляли синтез азотдопированных углеродных нанотрубок при температуре 750°C. Азот пропускали через склянку Дрекселя с ацетонитрилом со скоростью 500 мл/мин в течение 5 часов, после чего полученный продукт охлаждали в токе азота (300 мл/мин) до 400°C, а затем на воздухе до комнатной температуры. После чего N-УНТ кипятили в концентрированной HCl в течение 3 часов, промывали дистиллированной водой и фильтровали до нейтрального pH [132]. Образец «N-УНТч».

### **2.3. Функционализация носителей**

Образец УНТч и N-УНТч подвергали обработке концентрированным раствором  $\text{HNO}_3$  при кипячении, в колбе с обратным холодильником и перемешиванием магнитной мешалкой, с соотношением объема кислоты к массе УНТ равным 30 мл/г. Время обработки 7 и 1 ч, соответственно. После этого образцы фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при  $110^\circ\text{C}$ . Образцы УНТок и N-УНТок. Носители, предназначенные для определения энергий активации образования метана и  $\text{CO}_2$ , приготавливались отдельно. Для этого не окисленные УНТ подвергали обработке азотной кислотой в течение 1, 3 и 15 часов, после чего отмывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH. Образцы: «CoУНТч», «CoУНТ<sub>ок1</sub>», «CoУНТ<sub>ок3</sub>», «CoУНТ<sub>ок15</sub>».

Пост-допирование аммиаком УНТок проводили по методике [133]. Для этого 4 г образца УНТок помещали в вертикальный трубчатый кварцевый реактор диаметром 20 мм. Сухой аммиак получали из водного раствора путем пропускания через осушительные колонки, наполненные твердым NaOH. Через образец продували поток подготовленного аммиака со скоростью 20-30 мл/мин в течение 3 часов при температуре синтеза  $400^\circ\text{C}$ . Образец: N-УНТпост.

### **2.4. Синтез кобальт-нанесенных катализаторов**

Кобальтовые катализаторы готовили методом пропитки. Каждый носитель пропитывали спиртовым раствором расчётного количества  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при перемешивании и помещали в УЗ-ванну, где растворитель упаривали при  $60^\circ\text{C}$ . После этого образец помещали в нагретую до  $120^\circ\text{C}$  печь и выдерживали 12 часов. Полученные катализаторы обозначали как «xCo/S», где X - количество кобальта (15, 20 и 30 %), S – обозначение носителя.

## 2.5. Подготовка образцов носителей для анализа

Образцы носителей катализатора после каждого цикла подготовки и испытания приготавливали по следующей методике: отожжённые (xCo/УНТ-N<sub>2</sub>), восстановленные (xCo/УНТ-H<sub>2</sub>) и отработанные (xCo/УНТ-ПФТ) отмывали от кобальта в концентрированной HCl в ультразвуковой ванне в течение 3 часов, после чего фильтровали и отмывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH. Отработанные образцы катализатора (xCo/УНТ-ПФТ) предварительно отмывали от парафинов в толуоле в УЗ-ванне в течение 1ч.

## 2.6. Каталитические испытания

Каталитические испытания в процессе Фишера-Тропша, проводили на установке высокого давления (рисунок), в условиях: T = 220°C, P = 20 атм., скорости потоков газов H<sub>2</sub>:CO:N<sub>2</sub>=40:20:10 мл/мин.

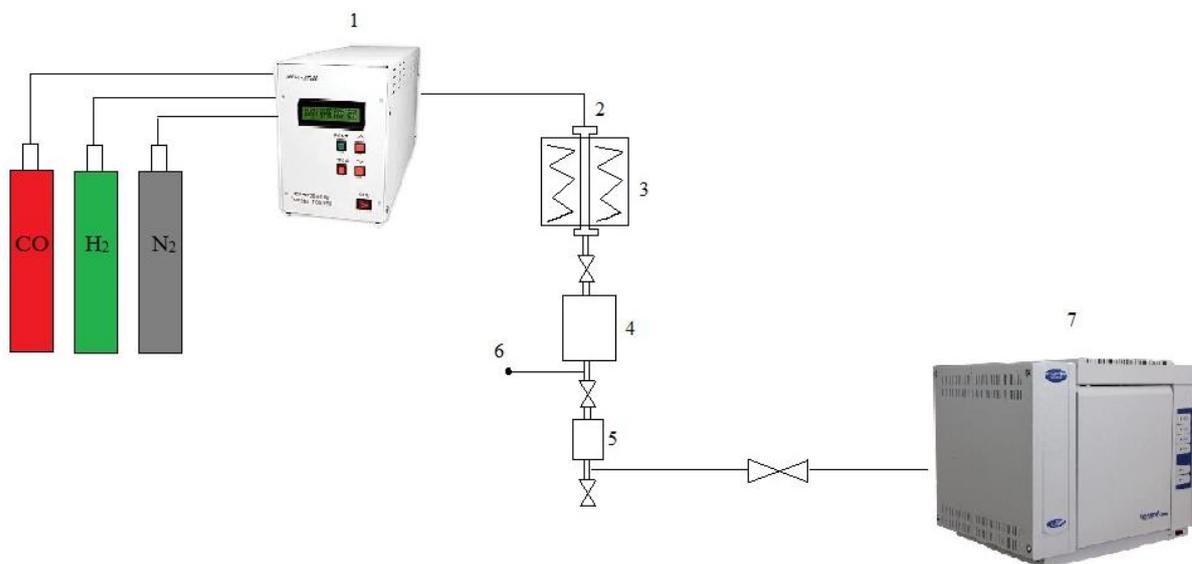


Рисунок 2.2 – схема каталитической установки высокого давления 1) формирователь потоков, 2) реактор, 3) печь, 4) холодильник, 5) сепаратор, 6) место отбора проб, 7) хроматограф

Катализатор предварительно отжигали от нитрата в кварцевом реакторе в токе азота 60 мл/мин. Для этого образец помещали в трубчатый кварцевый реактор и нагревали сперва до 100°C со скоростью 10°C/мин, затем до 250°C со скоростью

1°С/мин и выдерживали при этой температуре в течение 4 часов. Восстановление катализатора вели в установке высокого давления, для этого в реактор помещали 1 г катализатора, смешенного с кварцем, который добавлялся как разбавитель, в соотношении 1:1 по объему, затем нагревали в токе  $H_2:N_2=30:30$  мл/мин при нагревании от  $T_{комн}$  до 100°С со скоростью 10°С/мин, затем до 350°С со скоростью 1°С/мин и выдерживали при этой температуре и атмосферном давлении в течение 8 часов, затем охлаждали до 170°С, повышали давление в установке синтез-газом до 20 атм. и нагревали (1°С/мин) до 220°С. Азот использовали в качестве внутреннего стандарта. Продукты реакции исследовали на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000М «Мета-хром», Россия. Разделение углеводородов осуществляли на капиллярной колонке СКТ-4, а их анализ – на пламенно-ионизационном детекторе ( $T_{кол.}=90^{\circ}C$ ,  $T_{дет.}=150^{\circ}C$ ,  $T_{исп.}=150^{\circ}C$ ,  $t=20$  мин для газовой фракции и  $T_{кол.}=270^{\circ}C$ ,  $T_{дет.}=280^{\circ}C$ ,  $T_{исп.}=280^{\circ}C$ ,  $t=70$  мин для жидкости). Разделение  $CO_2$ ,  $CO$  и  $CH_4$  проводили в колонке ZB-1, детектор по теплопроводности ( $T_{кол.}=90^{\circ}C$ ,  $T_{дет.}=150^{\circ}C$ ,  $T_{исп.}=150^{\circ}C$ ,  $t=10$  мин). Расчёт выхода, конверсии  $CO$  ( $X_{CO}$ ), селективности ( $S$ ) по фракциям  $C_1$ ,  $C_2-C_4$  и  $C_{5+}$  проводили по формулам:

$$X_{CO} = (1 - N(CO_{\text{ВЫХ}}) / N(CO_{\text{ВХ}})) * 100\%;$$

$$S(CO_2) = N(CO_2) / (N(CO_{\text{ВХ}}) - N(CO_{\text{ВЫХ}})) * 100\%;$$

$$S(CH_4) = N(CH_4) / (N(CO_{\text{ВХ}}) - N(CO_{\text{ВЫХ}})) * 100\%;$$

$$S(C_2-C_4) = N(C_2-C_4) * S(CH_4) / N(CH_4);$$

$$S(C_{5+}) = 100\% - S(CO_2) - S(CH_4) - S(C_2-C_4);$$

Активность катализаторов определяли по формуле:

$$A = X_{CO} * N(CO_{\text{ВХ}}) / (m_{Co} * t * 100).$$

Дисперсию определяли по формуле:

$$D = 96 / d_{\text{ср}},$$

где  $d_{\text{ср}}$  – средний размер частиц кобальта.

Значение частоты оборотов реакции (TOF) вычисляли по формуле:

$$TOF = N(CO_{\text{прореаг.}}) / (D * N(Co) * \tau)$$

где  $N(CO_{\text{прореаг.}})$  – количество прореагировавших молекул  $CO$ , а  $N(Co_{\text{пов}})$  – число поверхностных атомов кобальта.

$$N(Co_{\text{пов}}) = N_A * n(Co),$$

где  $N_A$  - число Авогадро,  $n(Co)$  - количество молей  $Co$

Вероятность роста углеводородной цепи  $\alpha$  вычисляли из соотношения [13]:

$$\ln(g_n/n) = n \ln \alpha$$

где  $g(n)$ -массовая доля углеводорода с углеродным номером  $n$ . Производительность вычисляли по формуле:

$$G = \Sigma F_{\text{вых}} / \tau * g_{\text{кат}}$$

где  $F_{\text{вых}}$  – масса жидких и твердых углеводородов,  $\tau$  – время проведения синтеза.

Каталитические испытания образцов катализатора 15Co/УНТ<sub>ок1</sub>, 15Co/УНТ<sub>ок3</sub>, 15Co/УНТ<sub>ок15</sub> проводили при  $P=1$  атм,  $GHSV=2$  л/Г<sub>кат</sub>/ч и трех разных температурах 190, 205 и 220°C, для определения энергий активации.

## ***2.7. Методы физико-химического анализа.***

### ***Просвечивающая электронная микроскопия***

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовали микроструктуру образцов. Использовали прибор «JEOL 2100F» с ускоряющим напряжением 200 кВ. Пробы диспергировали в метаноле ультразвуковой обработкой и наносили на медную сетку. Катализаторы предварительно отжигали в токе азота 30 мл/мин при 250°C в течение 4 ч., восстанавливали в токе  $N_2:H_2=30:30$  мл/мин при 350°C в течение 8 ч. и пассивировали в токе технического азота 30 мл/мин. Расчёт среднего размера частиц металла проводили в программе Image-Pro Plus, для чего обрабатывали не менее 500 частиц для каждого образца катализатора.

### ***Низкотемпературная адсорбция азота***

Удельную площадь поверхности, средний размер пор и их объём определяли методом низкотемпературной сорбции азота на приборе «AUTOSORB-1C/MS/TPR» («Quantachrome»). Дегазацию вели при температуре 250°C в течение 3 ч. Расчёт параметров осуществляли с использованием моделей БЭТ и ВДН.

### ***Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия***

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) использовали для определения состава поверхности УНТ, а также для исследования содержания и типа поверхностных функциональных групп. Спектры регистрировали на приборе Axis Ultra DLD (Kratos, Великобритания) с использованием монохроматического Al K $\alpha$  излучения (1486,6 эВ). Обзорные РФЭС спектры получали при энергии пропускания анализатора равной 160 эВ и шаге 1 эВ. Спектры высокого разрешения регистрировали с энергией пропускания анализатора 20 эВ и шагом 0,05 эВ.

### ***Рентгенофазовый анализ***

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом порошковом дифрактометре «STADI-P» производства «STOE GmbH», установленном в геометрии Брэгга-Брентано, при использовании Cu K $\alpha$ -излучения с длиной волны  $\lambda=1.54060$  Å. Средний размер кристаллитов определяли по максимумам при 36.9° для Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и при 44.2° для Co<sup>0</sup>, используя уравнение Шеррера:

$$D = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos\theta}$$

где K – коэффициент формы (0,9);  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;  $\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте;  $\theta$  – угол дифракции.

### ***Температурно-программированное восстановление***

Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ) проводили на анализаторе хемосорбции УСГА-101 (ООО “Унисит”, Россия), пропуская через кварцевый реактор с образцом смесь 5% H<sub>2</sub> + 95% Ar (30 мл/мин), при нагревании от 30 до 900°C со скоростью 10°C/мин. Перед восстановлением образцы выдерживали в течение 30 мин при 300°C в атмосфере аргона. Изменение состава газовой смеси во время анализа фиксировали с помощью детектора по теплопроводности (температура 60°C). Сигнал детектора калибровали по восстановлению NiO.

### *Спектроскопия комбинационного рассеивания*

Спектры регистрировали на приборе LabRam HR800 UV (Horiba Jobin Yvon, Япония). Регистрацию спектров образцов проводили с использованием дифракционной решётки 2400 штрихов/мм. Время накопления интенсивности спектра составляло 50 мс. В качестве источника возбуждения спектра использовали газовый аргоновый лазер (длина волны 514,5 нм) мощностью ~ 5мВт с водяным охлаждением.

### *Термический анализ*

Термические свойства УНТ исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА) в атмосфере воздуха или аргона с использованием прибора Netzsch STA 409 PC и квадрупольным масс-спектрометром Netzsch QMS 403C Aeolos для определения состава отходящих газов (ТГА-МС). Скорость нагрева от  $T_{\text{комн}}$  до 1000°C составляла 10°C/мин.

### 3. Обсуждение результатов

#### 3.1. Синтез и окисление УНТ

В настоящей работе в качестве объектов исследования и изучения физико-химических характеристик синтезированы углеродные нанотрубки и их окисленные аналоги (УНТ, О-УНТ). Для получения УНТ выбран наиболее легкий, доступный и масштабируемый метод – каталитический пиролиз углеводородов (в нашем случае гексана) над катализатором, который представляет собой мезопористый материал на основе оксидов Со, Мо и Mg [134].

Полученные УНТ могут содержать в своем составе незначительное количество катализатора, который удаляли путем обработки соляной кислотой с последующим отмыванием УНТ дистиллированной водой до нейтрального значения рН. Также замечено, что УНТ содержат порядка 10% углеродных примесей, например, сажа и аморфный углерод. Их наличие устраняли путем отжига в среде воздуха при  $T=300^{\circ}\text{C}$ . Для получения О-УНТ чистые УНТ кипятили в концентрированной азотной кислоте для функционализации поверхности кислородными группами. По данным ТГА (рисунок 3.1) исходных УНТ можно сделать вывод о термической стабильности и процессах, которые происходят с материалом в интервале от 25 до 1000 °С. Слабый эндотермический эффект при 125°С соответствует десорбции молекул хемосорбированной воды, локализованной в канале и порах трубки. Интервал сгорания УНТ находится в области ~540-710°С. Отсутствие процессов сгорания в других интервалах свидетельствует об эффективно проведенной очистке от аморфных примесей отжигом на воздухе.

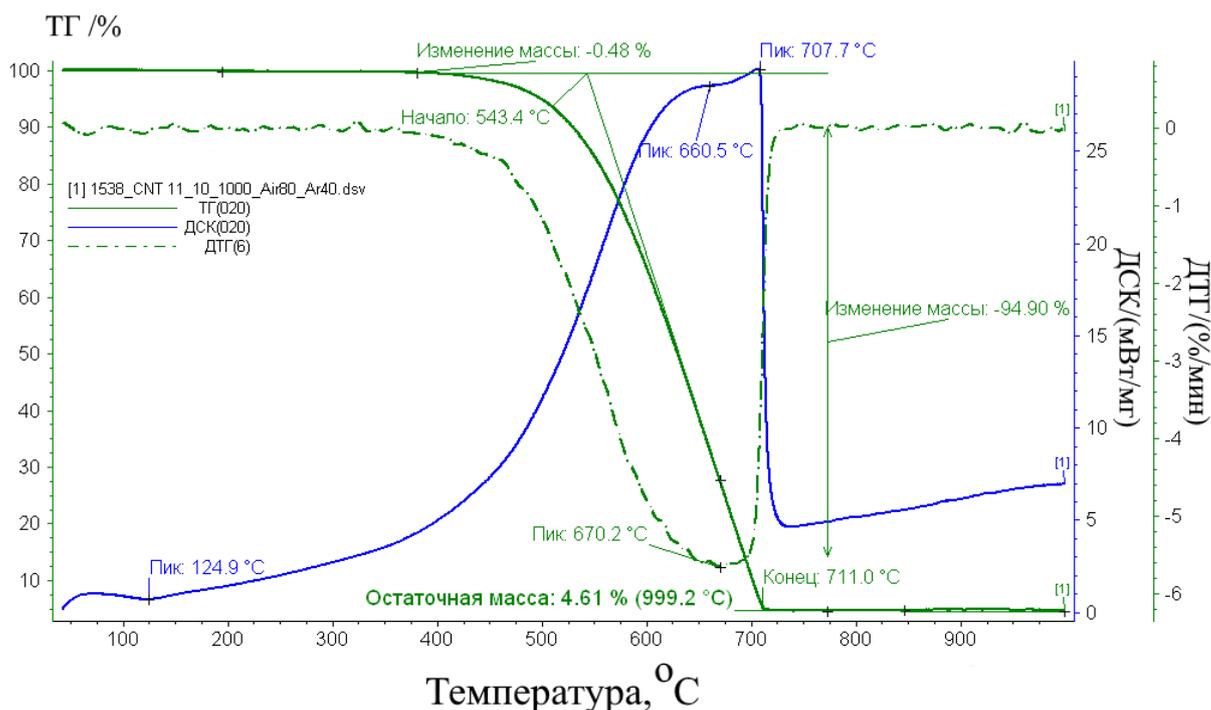


Рисунок 3.1 – данные ТГА-МС исходных УНТ

После окисления УНТ увеличилась площадь поверхности (таблица 3.1), что связано с раскрытием каналов трубки и разрывом самих трубок, одновременно с этим значительно уменьшился радиус пор, ввиду образования микропор [61,74]. Также замечено, что в окисленном образце в три раза увеличился объем пор. Этот эффект объясняется изменением структуры УНТ, в которой поры маленького объема, находящиеся в местах дефектов и на концах трубки, разрушаются при длительной обработке концентрированной азотной кислотой [135]. Объем пор и поверхность также могут расти ввиду вымывания кислотой остатков катализатора роста и за счёт открытия каналов УНТ.

Таблица 3.1 – результаты сорбтометрии и РФЭС

Образец	$S_{уд}, м^2/г$	$R_{пор}, нм$	$V_{пор}, см^3/г$	Содержание элементов		
				C	O	N
УНТ	185±10	16,2	0,2	99,4	0,2	0,4
О-УНТ	207±10	1,8	0,6	90,5	9,0	0,5

Для определения термической стабильности УНТ исследовали термическим методом в интервале от 25 до 1200°C в среде азота, с одновременно подключенным масс-спектрометром, для фиксации отходящих газов. Данные ТГА-МС представлены на рисунке 3.2.

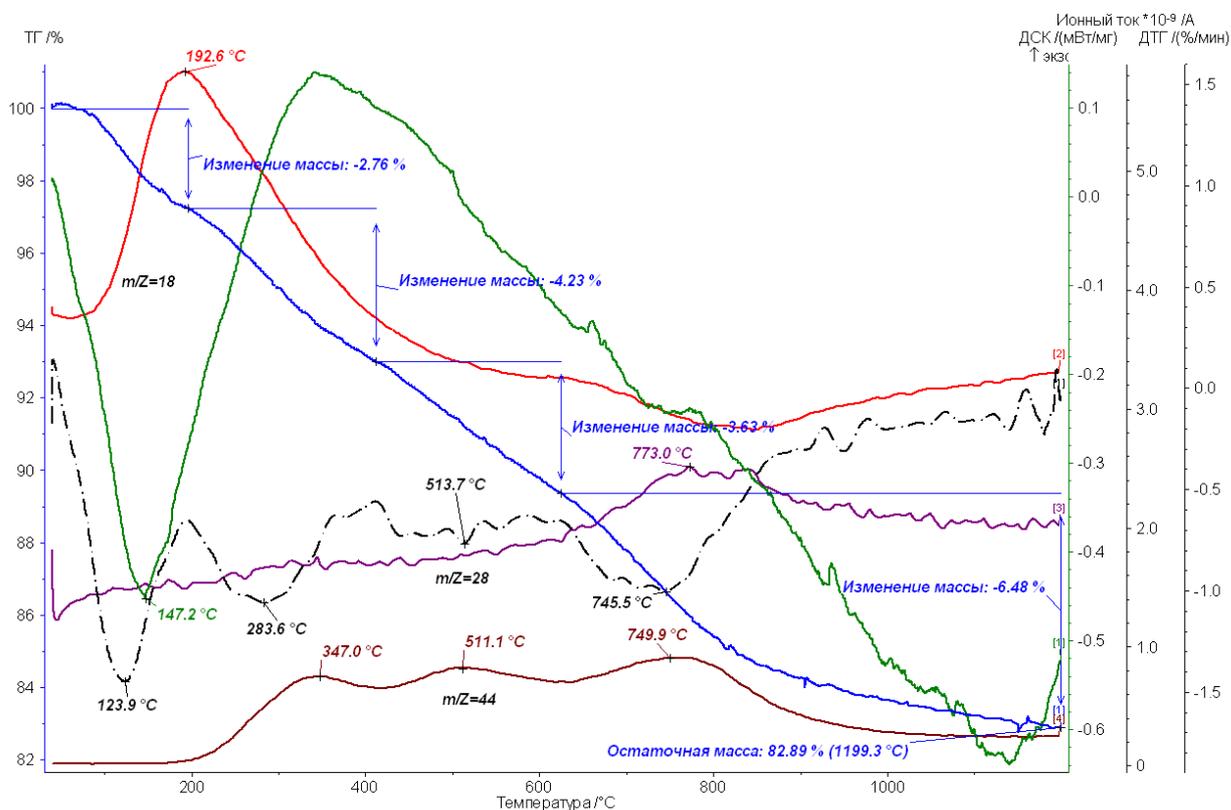


Рисунок 3.2 – данные ТГА-МС окисленных УНТ.

Термическая дефункционализация О-УНТ происходит в несколько этапов. Дегидратация кислородсодержащих групп, сопровождающаяся выделением воды происходит в температурном интервале  $\sim 100$ - $400$  °C. Параллельно с этим процессом начинается разложение наиболее лабильных карбоксильных групп (пик на сигнале  $\text{CO}_2$  при  $\sim 350$  °C), затем распадаются ангидриды карбоновых кислот ( $\sim 510$  °C) и, наконец, лактонные группы, фенолы, хиноны, сложные эфиры и другие наиболее стабильные фрагменты [131].

УНТ и О-УНТ исследовали методом РФЭС. На обзорном спектре видно, что после окисления наблюдалось значительное возрастание количества кислорода на поверхности носителя (рисунок 3.3). Интенсивные пики при 284 и 533 эВ в обзорных спектрах РФЭС соответственно относятся к линиям  $\text{C}1s$  и  $\text{O}1s$ . Слабый пик при 400 эВ соответствует атомам азота [132].

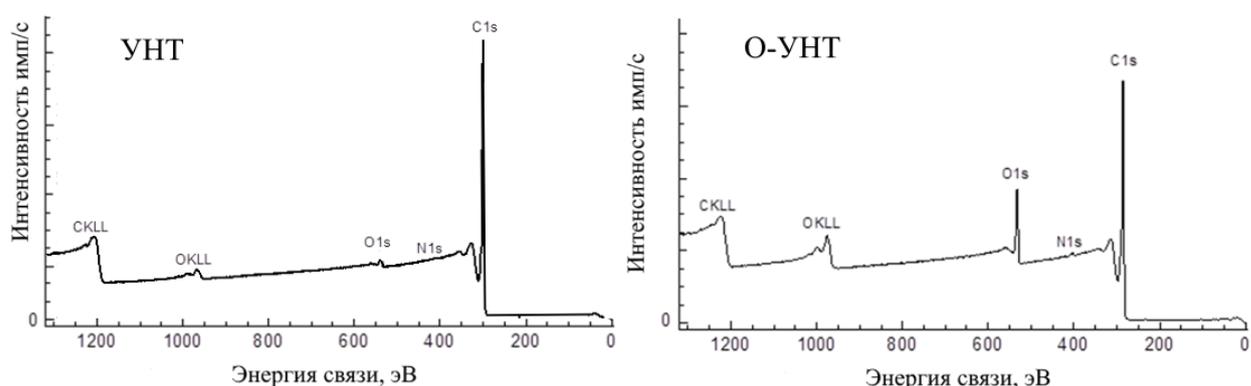


Рисунок 3.3 – обзорные РФЭС спектры УНТ и О-УНТ

Для количественного описания спектров проводили деконволюцию спектров высокого разрешения C1s и O1s (рисунок 3.4). Интенсивный пик C1s в окисленных УНТ содержит пять компонент в интервале 284-289 эВ (рисунок 3.4 а). Пики при 284,4 эВ и 284,8 эВ соответствуют углероду в  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации, а также дефектным атомам, которые непосредственно связаны с акцепторными группами [131,136,137]. При окислении УНТ на поверхности появляются преимущественно карбоксильные и гидроксильные группы и увеличивается количество углерода с энергией связи 284,8 эВ (таблица 3.2). Данная компонента относится к  $sp^3$ -углероду, а также соответствует  $sp^2$ -атомам, которые связаны с группой  $-C(O)R$  [138–142]. Пик при 288,8 эВ относится к карбоксильным группам [139].

Таблица 3.2 - Энергии связи компонент C1s спектра, и типы связей и доли компонент, соответствующие им, ат. %.

Носитель	Тип и энергия связи, эВ				
	$sp^2$ C–C, 284,4	$sp^3$ C–C, 284,8	C–O, 286,4	C=O, O–C–O, 287,5	O=C–O, 288,8
УНТ	98,2	1,0	0,1	0	0,1
УНТ-О	74,6	9,7	1,8	0,5	3,9

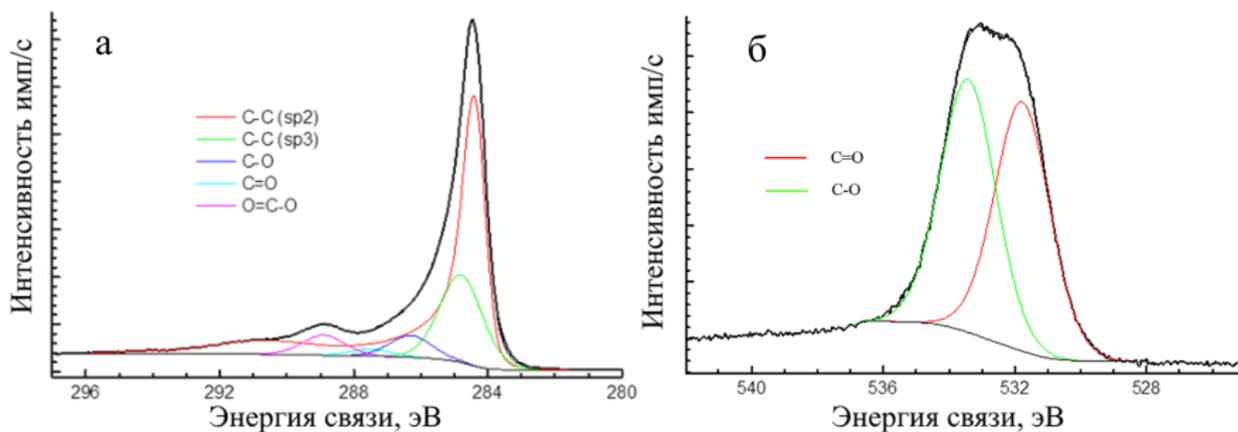


Рисунок 3.4 – Спектры РФЭС О-УНТ а) C1s, б) O1s

В O1s РФЭС спектре (рисунок 3.4 б) окисленных УНТ видно две компоненты с энергиями связи 531,8 эВ и 533,4 эВ, которые соответствуют O=C и O-C связям соответственно.

Таким образом, можно заключить, что окисление приводит к образованию кислородных групп на поверхности носителя. Одновременно с этим, азотнокислая обработка УНТ приводит к образованию краевых атомов углерода. Кислородные группы, являющиеся акцепторами ионов металла, совместно с краевыми атомами углерода должны способствовать локализации и стабилизации металлических частиц кобальта.

Для определения размеров и структуры УНТ использовали метод просвечивающей микроскопии (рисунок 3.5). Определено, что внешний диаметр окисленных и чистых углеродных нанотрубок схож и составляет в среднем 10-20 нм, а ширина внутреннего канала, в обоих случаях, не превышает 5 нм. Также замечено, что О-УНТ имеют дефектную структуру, тогда как чистые УНТ имели ровную, не шероховатую поверхность.

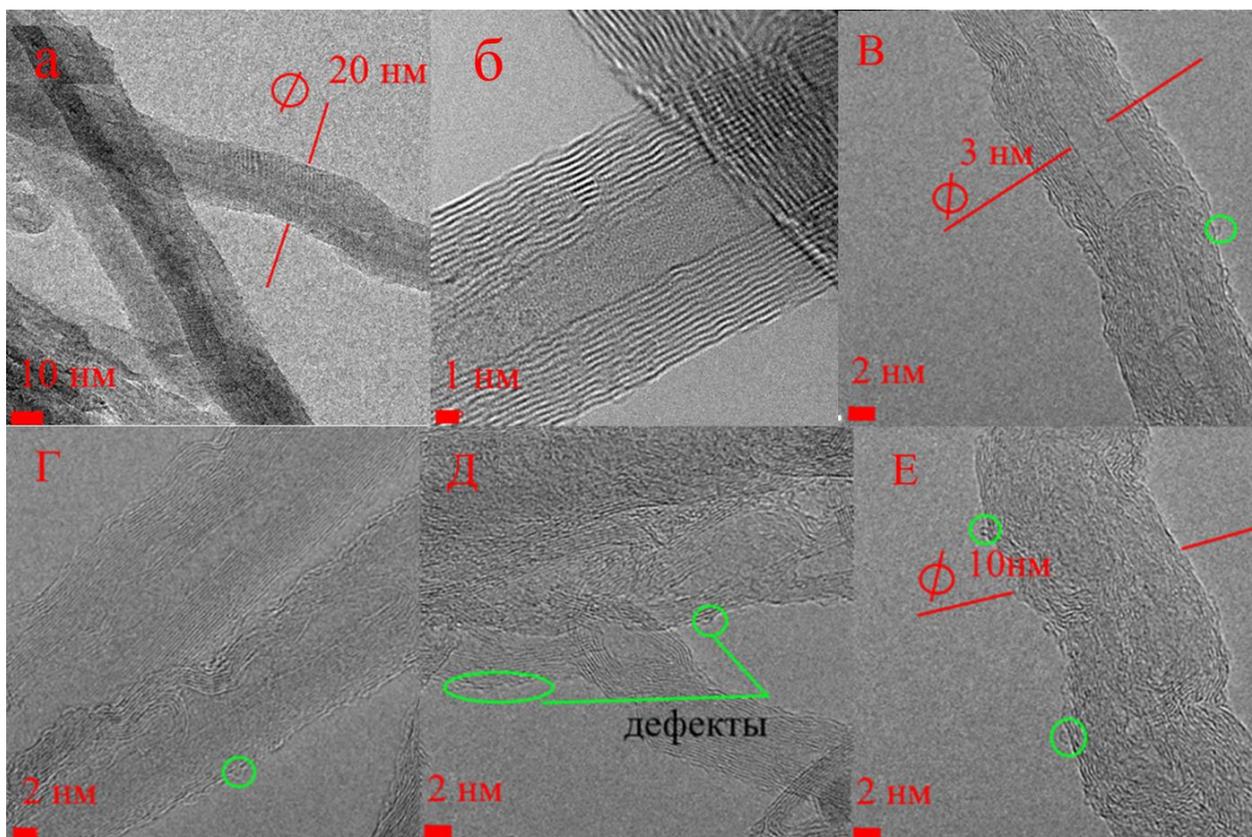


Рисунок 3.5 – микрофотографии ПЭМ чистых (а-б) УНТ и окисленных (в-е).

На окисленных УНТ обнаружены многочисленные разрывы слоев внешней части трубок и неоднородность поверхности. Помимо этих структурных изменений носителя можно выявить и дыры в поверхностном слое, которые образовались при внедрении кислородных групп.

Таким образом, можно заключить, что окисление УНТ привело к модификации внутренней и внешней поверхности значительным количеством дефектов и функциональных групп, что должно способствовать эффективной дисперсии металла при синтезе катализатора.

### 3.2. Синтез и характеристики катализаторов

Кобальтовые катализаторы, нанесённые на О-УНТ, синтезировали методом пропитки из спиртового раствора шестиводного  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Расчётное массовое содержание кобальта составило 20 и 30% [134,143]. Катализаторы исследовали методом ПЭМ и РФА для определения среднего размера кристаллитов кобальта. На рисунке представлены микрофотографии и гистограммы распределения восстановленных и пассивированных катализаторов. Оба образца обладают

высокой дисперсией и не содержат крупных агломератов кобальта на поверхности носителя. В случае 30Co/УНТ средний размер частиц немного меньше, чем 20Co/УНТ, при этом распределение имеет мономодальный характер, а диаметр кристаллитов преимущественно находится в пределах от 1 до 10 нм с максимумом при 2-5 нм (рисунок 3.6).

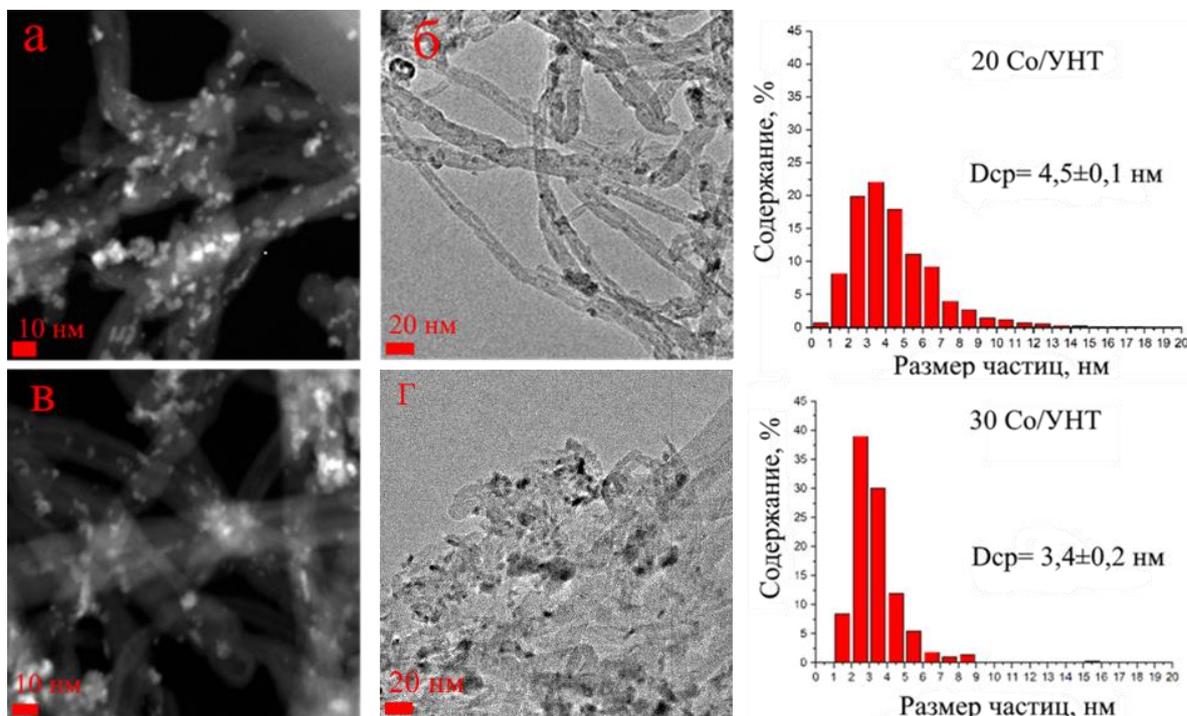


Рисунок 3.6 – микрофотографии ПЭМ и гистограммы распределения частиц катализаторов а,б) 20Co/УНТ в,г) 30Co/УНТ

Методом РФА исследовали фазовый состав и рассчитывали размер оксида кобальта. Результаты исследования приведены на рисунке 3.7а.

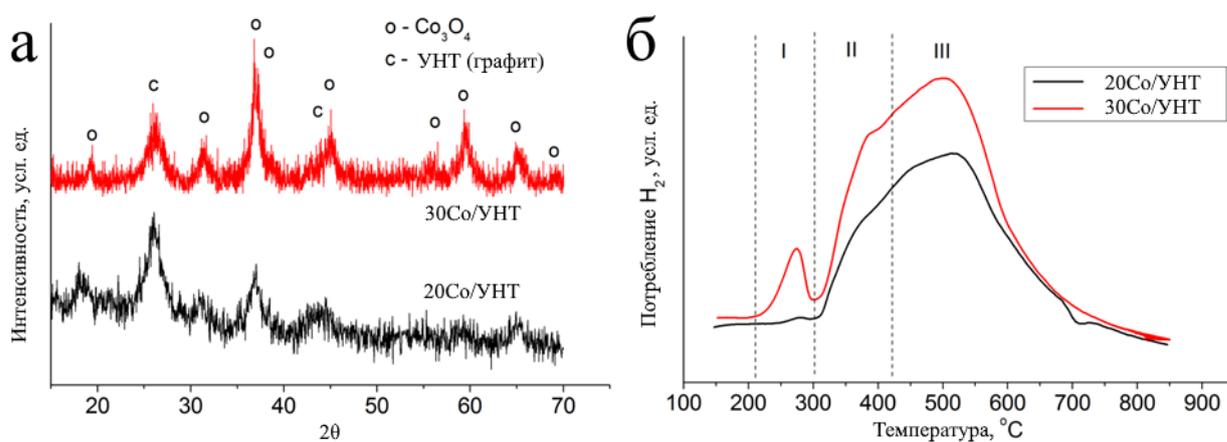


Рисунок 3.7 – а) - рентгенограмма отожженных катализаторов б) - ТПВ катализаторов

В обоих образцах отожженных катализаторов содержались две фазы: оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с максимумами при  $19^\circ$ ,  $31.3^\circ$ ,  $36.9^\circ$ ,  $44.8^\circ$ ,  $55.7^\circ$ ,  $59.4^\circ$ ,  $65.2^\circ$  [51] и углерода с максимумом при  $26.4^\circ$  и  $44.4^\circ$  [61]. Оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$  – единственная фаза кобальта, обнаруженная методом рентгеновской дифракции на обоих катализаторах, что характерно для систем Co/УНТ [51]. О среднем размере частиц судили по ширине рефлекса  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при  $36.9^\circ$  на полувысоте, используя для расчёта формулу Шеррера [144],  $D_{\text{cp}}(\text{Co}_3\text{O}_4)$  при этом составил  $5,1 \pm 0,6$  нм и  $12 \pm 1,8$  нм для 20 и 30% катализатора соответственно.

Замечено, что средний размер кристаллитов кобальта, определенный методом РФА и ПЭМ, различаются. Это связано с особенностями методов определения  $D_{\text{cp}}$ . Так, например, рентгенофазовый анализ дает средний размер частиц по значительной массе образца, а просвечивающая электронная микроскопия – метод локальный, и поэтому, определение  $D_{\text{cp}}$  в образце затруднено из-за наличия одновременно мелких ( $< 2$  нм) и крупных ( $> 10$  нм) кристаллитов. Ввиду вышесказанного можно предположить, что в катализаторе 30CoУНТ также имелись крупные частицы Co, однако они не попали в область исследования просвечивающего микроскопа [51]. Также разница в размерах может быть следствием анизотропной формы частиц в образцах, которые имеют вытянутую структуру за счет взаимодействия с поверхностью, а не идеальную шарообразную.

Согласно РФА, весь кобальт в исследуемых катализаторах находился в фазе  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Профили ТПВ условно можно разделить на три температурных диапазона, что характерно для систем Co/УНТ [61,145]. Концентрация Co на поверхности катализатора не влияет на положение пиков восстановления обоих образцов (рисунок 3.7 б) [53]. Пик при  $260^\circ\text{C}$  в образце 30Co/УНТ и отсутствие такового у 20% катализатора связан, по-видимому, с разложением нитрата кобальта [146]. Частицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , слабо взаимодействующие с носителем, восстанавливаются при низких температурах  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  (диапазон I). Меньшие частицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в 20Co/УНТ- $\text{N}_2$  сильнее взаимодействовали с носителем, чем частицы в 30Co/УНТ- $\text{N}_2$ , что привело к менее выраженному пику поглощения. Диапазон II ( $300\text{--}450^\circ\text{C}$ ) соответствует восстановлению большинства частиц оксида кобальта до металлического состояния [147], в то время как самые маленькие наночастицы CoO полностью восстанавливаются только в диапазоне III. Кроме того, в диапазоне III

наблюдается также метанирование дефектов УНТ и разложение остаточных кислородных функциональных групп с выделением CO или CO<sub>2</sub> и дальнейшее восстановление оксидов углерода водородом до метана над частицами Co [67].

### 3.3. Каталитические испытания

Испытания проводили в каталитической установке высокого давления (приложение Б4), в следующих условиях T=220°C, P=20атм., H<sub>2</sub>:CO:N<sub>2</sub>=40:20:10, (GHSV=4,2 л/Г<sub>кат</sub>/ч) [134,143]. Образцы 20Co/УНТ и 30Co/УНТ испытаны в течение 50-500 часов, результаты тестов представлены на рисунке 3.8.

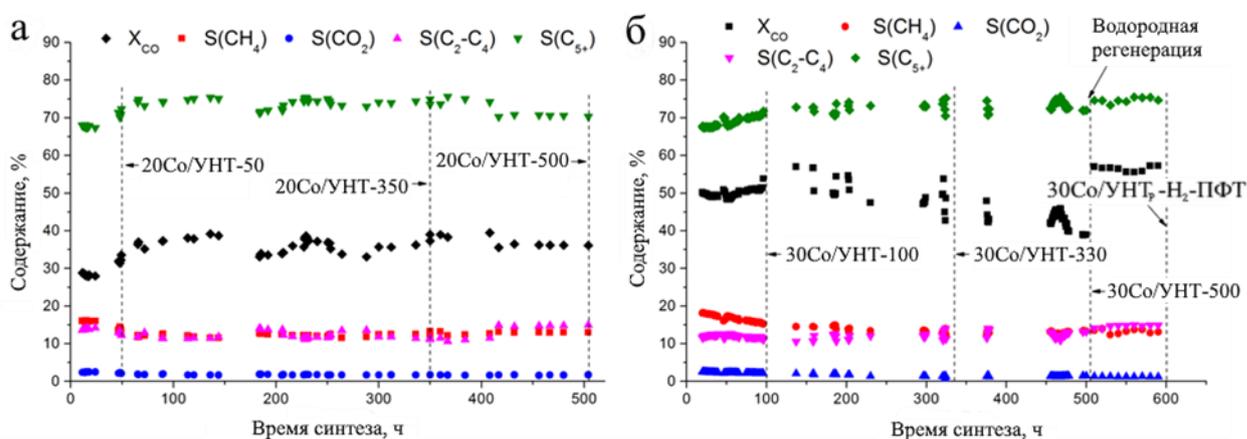


Рисунок 3.8 – временные зависимости конверсии и селективности для катализаторов: а) 20Co/УНТ б) 30Co/УНТ

Активность 20% катализатора была стабильной в интервале 50-350 ч. реакции, и в течение третьей недели наблюдалось лишь небольшое её снижение, что противоречит работам [129,148], в которых значительное снижение активности систем Co/УНТ было замечено уже после 24 часов синтеза. На катализаторе 30Co/УНТ замечена дезактивация после 300 часов синтеза, что может быть следствием более высокого парциального давления H<sub>2</sub>O ввиду большей конверсии CO [148]. Также замечено, что оба катализатора имеют индукционный период (ИП), который в случае 20% катализатора вдвое короче, чем у 30% образца (50 и 100 ч. соответственно). ИП связан с ростом частиц до оптимального значения. Длительность индукционного периода обусловлена изначальным размером частиц Co в системе, поэтому ИП 30% катализатора длиннее. Увеличение селективности по C<sub>5+</sub> и уменьшение по CH<sub>4</sub> в течение первых 50-100 ч. можно объяснить как

восстановлением остаточных оксидов синтез-газом, так и спеканием частиц размером менее 6–8 нм. Такие мелкие наночастицы могут способствовать образованию метана и проявляют низкую активность из-за высокой концентрации водорода на их поверхности, а также образованию прочно связанных комплексов между СО и активными центрами [56,149,150]. Селективность легких фракций углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в обоих случаях оставалась стабильной в течение 500 часов проведения испытаний, и составила порядка 10%. Замечено, что образование побочных продуктов ПФТ, таких как СО<sub>2</sub>, в обоих случаях было незначительно и оставалось постоянным (S(CO<sub>2</sub>)≈2%). Напротив, количество метана, при испытании системы 30Со/УНТ, было выше, чем у 20% катализатора, что связано с большей активностью, однако селективность СН<sub>4</sub> менялась более интенсивно и со временем снизилась с 19% до 12%. Высокое начальное значение количества метана в продуктах можно объяснить наличием более мелких частиц кобальта в образце, что подтверждается методом ПЭМ. Последующие снижение данного параметра связано с ростом кристаллитов Со и, как следствие, выходом процесса в стационарный режим. В целом, количество метана незначительно превышает показатели промышленных катализаторов [151].

На рисунке 3.9 представлены микрофотографии ПЭМ катализатора 20Со/УНТ и распределение частиц по размеру. Замечено, что кристаллиты Со размером менее 10 нм доминировали в восстановленном катализаторе, расположенном как на внешней поверхности УНТ, так и внутри канала (рис. 3.9 а-в). В течение ИП образовались частицы размером более 5 нм, а доля мелких частиц уменьшилась (рис. 3.9 е). Кристаллиты размером менее 6 нм проявляют низкую активность и селективность, так как способствуют образованию сильносвязанных промежуточных соединений СН<sub>x</sub> и высокой концентрации водорода на металлической поверхности [56,149,150,152]. Следовательно, увеличение размера частиц в первые два дня ПФТ стало причиной роста как конверсии, так и селективности по фракции C<sub>5+</sub> (рис.3.8 а). Известно, что более мелкие частицы обладают наибольшей подвижностью, поскольку их температуры Таммана и Хюттига значительно ниже, чем для более крупных частиц [153].

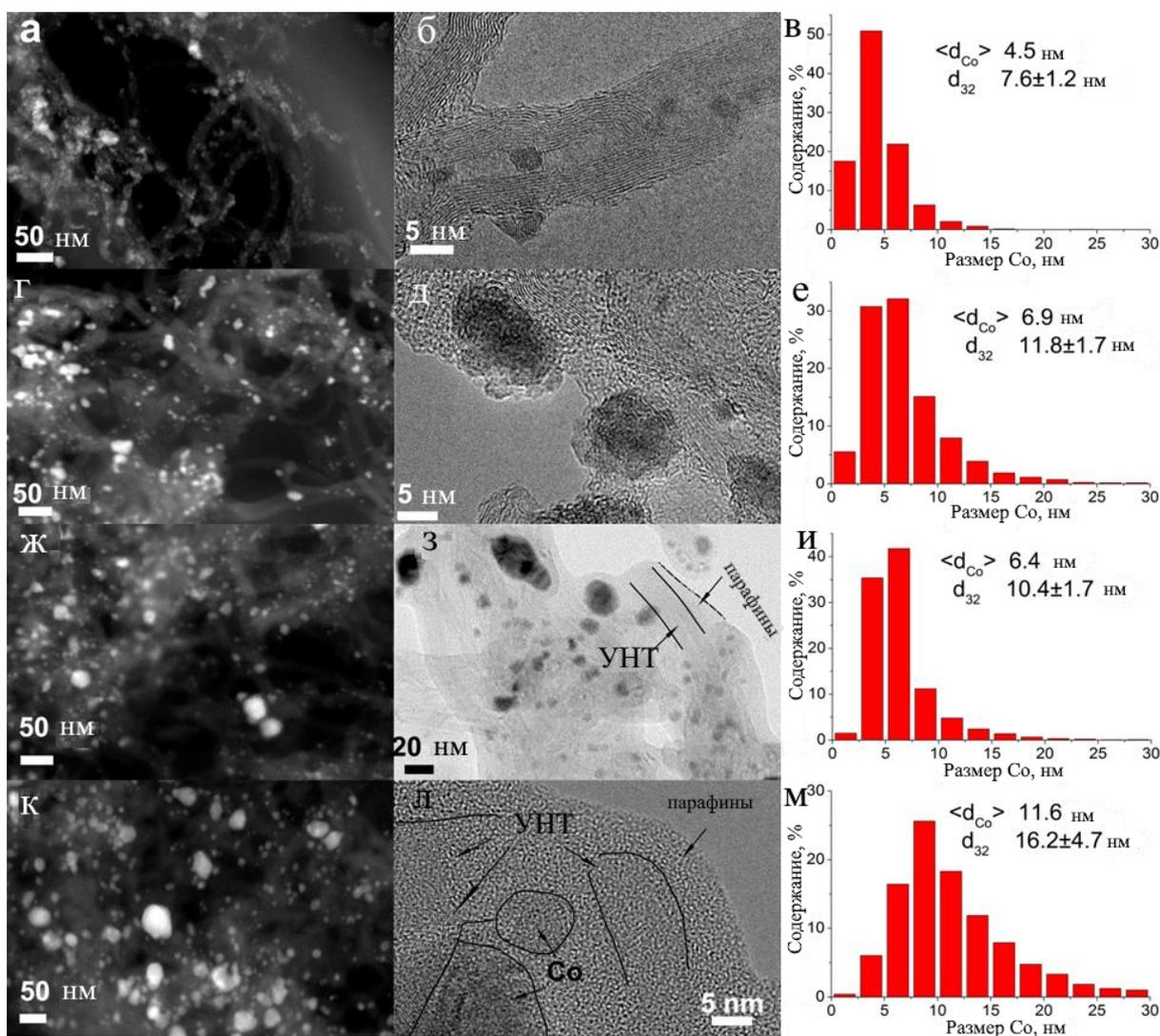


Рисунок 3.9 – микрофотографии ПЭМ и распределения частиц для катализатора а-в) свежий 20Co/УНТ, г-е) 20Co/УНТ-50ч, ж-и) 20Co/УНТ-350ч, к-м) 20Co/УНТ-500ч

В 20% катализаторе размер частиц не изменился после окончания ИП до конца второй недели, но заметно увеличился в течение последних 150 ч испытания (рис.3.9 г-и). Замечено, что это увеличение размера частиц не привело к значительному снижению конверсии СО, что можно объяснить изменениями в распределении частиц кобальта по размерам (рис.3.9 м). Вероятно, процент менее активных частиц размером 2,5–5,0 нм значительно уменьшился, компенсируя общее уменьшение площади поверхности металла. В тоже время, как отмечается в работе [154], меньшие частицы более подвержены укрупнению из-за поверхностной миграции, чем крупные.

Из литературы известны два возможных механизма спекания кобальта в ПФТ: коалесценция и созревание по Оствальду, однако коалесценция является основным [93,155]. В тоже время миграция атомов возможна по механизму с участием карбонила [153,156] и не может быть исключена [116]. Тем не менее, основываясь на изменениях в распределении частиц по размерам, мы можем предположить, что коалесценция является доминирующим механизмом спекания в системе 20Co/УНТ. В случае созревания по Оствальду должно происходить образование, как крупных кристаллитов, так и мелких наночастиц. Вместе с тем, в нашем случае наблюдается исчезновение более мелких частиц и увеличение числа более крупных. Изображения ПЭМ отработанного катализатора 20Co/УНТ показывают образование агломератов из мелких частиц (рис.3.9 д), что также подтверждает слияние. Заметное образование твёрдых продуктов происходило во время второй и третьей недель испытаний (рис.3.9 з,л).

Спекание металла также наблюдалось в случае 30% катализатора, но с другой зависимостью от времени. Наиболее интенсивное спекание обнаружено в течение первых двух недель ПФТ. Первоначально, так же как и для 20Co/УНТ, исчезли частицы менее 5 нм (рис. 3.10 а-ж), вследствие чего увеличилась как конверсия, так и селективность (рис.3.8).

Замечено, что в восстановленном катализаторе 30Co/УНТ наблюдалась высокая анизотропия формы частиц (рис. 3.10 а-в), но в отработанных катализаторах наблюдались в основном сферические кристаллиты (рис. 3.10 д,и,м). Такая удлиненная форма частиц в свежем катализаторе обусловлена высокой концентрацией металла и взаимодействием между кобальтовыми соединениями и функциональными группами на поверхности носителя. Соль металла покрывает поверхность носителя, образуя вытянутые частицы, в то время как жесткие условия ПФТ превращают эти частицы в наиболее стабильные сферические кристаллиты. Реструктуризация поверхности в течение индукционного периода ПФТ за счёт образования карбониллов отмечена в работе [157]. Она может изменять текстуру поверхности и координационное число кобальта [56,158]. Методом ПЭМ (рисунок 3.10 н) также обнаружено, что в 30% катализаторе после 500 часов испытания присутствует значительное количество ( $\approx 12\%$ ) крупных частиц размером  $>20\text{нм}$ , тогда как в 20% образце их количество составило порядка 5% (рис. 3.9 м).

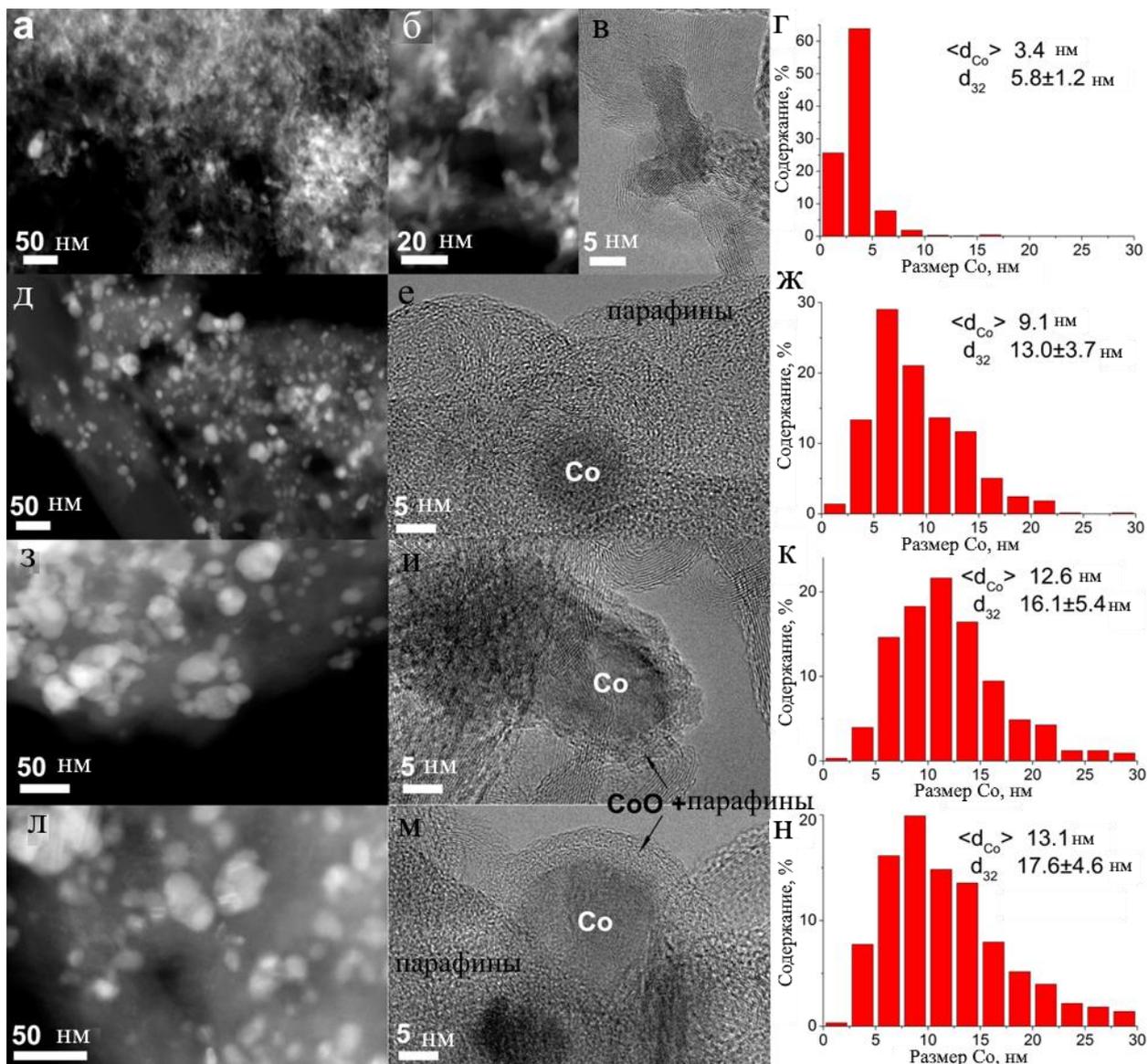


Рисунок 3.10 – микрофотографии ПЭМ и распределения частиц для катализатора а-г) 30Co/УНТ, д-ж) 30Co/УНТ-100ч, з-к) 30Co/УНТ-350ч, л-н) 30Co/УНТ-500ч

Более интенсивное спекание металла в 30Co/УНТ, чем в 20Co/УНТ, привело к образованию большого количества частиц размером более 20 нм в отработанном катализаторе, что свидетельствует о доминировании механизма коалесценции до 350ч (рис. 3.10 з-к).

При повышении количества воды возможно образование кислородсодержащих комплексов на поверхности частиц и увеличение их подвижности, поэтому более высокая концентрация  $H_2O$  должна приводить к более

интенсивному укрупнению частиц. Конверсия СО в случае 30Со/УНТ была выше, и, следовательно, концентрация воды в реакционной смеси также была выше, вследствие чего ускорился рост кобальта [102,103]. Кроме того, более высокая концентрация металла при близком исходном размере частиц привела к уменьшению расстояния между кристаллами, что также усилило спекание.

Хансен в своих работах [159,160] предлагает разделить процесс укрупнения на три этапа: 1)  $D_{cp} < 3$  нм - данный этап характеризуется быстрым спеканием; 2)  $3 \text{ нм} < D_{cp} < 10$  нм - в этот промежуток рост металла замедляется; 3)  $D_{cp} > 10$  нм - в этот момент наблюдается самая низкая скорость спекания. Механизм Оствальдского созревания характерен для этапов 2-3, тогда как максимальная скорость роста идет по механизму коалесценции.

Замечено, что в 30% катализаторе после 500 ч синтеза обнаружена более значительная часть частиц размером менее 10 нм (рис.3.10 н), чем после 350 ч, что может свидетельствовать о смене механизма спекания с коалесценции на Оствальдское созревание. Этот эффект может быть вызван также накоплением тяжелых продуктов в катализаторе и ограничениями диффузии для частиц кобальта. В то же время миграция атомов кобальта, по-видимому, не зависит от осаждения парафинов.

Интересно, что наиболее интенсивная дезактивация 30Со/УНТ наблюдалась в течение третьей недели испытания, когда спекание частиц было не таким интенсивным, как в начале испытания. Скорее всего, эта зависимость является следствием блокировки активных центров критическим количеством твердых парафинов и, возможно, аморфного углерода. Хотя спекание металлических частиц и карбидизация считались основными механизмами дезактивации катализатора ПФТ, некоторые недавние результаты показали, что осаждение твердых продуктов ПФТ и блокировка пор играют более важную роль в снижении активности [161].

Можно отметить, что спекание кобальта в ПФТ идет по двум разным механизмам, в зависимости от стадии процесса, а также от количества воды и тепла в системе. Высокая активность и стабильность катализаторов после 500 часов работы связаны с тем, что размер частиц все еще близок к оптимальным показателям 8-10 нм.

Для отслеживания процесса загрязнения катализатора тяжелыми продуктами реакции исходные и отработанные образцы исследовали термическими методами анализа. ТГА-МС использовали для сравнения количества парафинов в катализаторах путем мониторинга сигнала  $m/z=18$  при нагревании в потоке воздуха (рис. 3.11). Пик, наблюдаемый для отработанных катализаторов, соответствует горению тяжелых насыщенных продуктов ПФТ при  $\sim 300\text{--}400^\circ\text{C}$ , и его интенсивность увеличивается с увеличением времени синтеза. Водородная регенерация катализатора позволила полностью удалить парафины и восстановить активность катализатора до его максимального значения (рис.3.8 б).

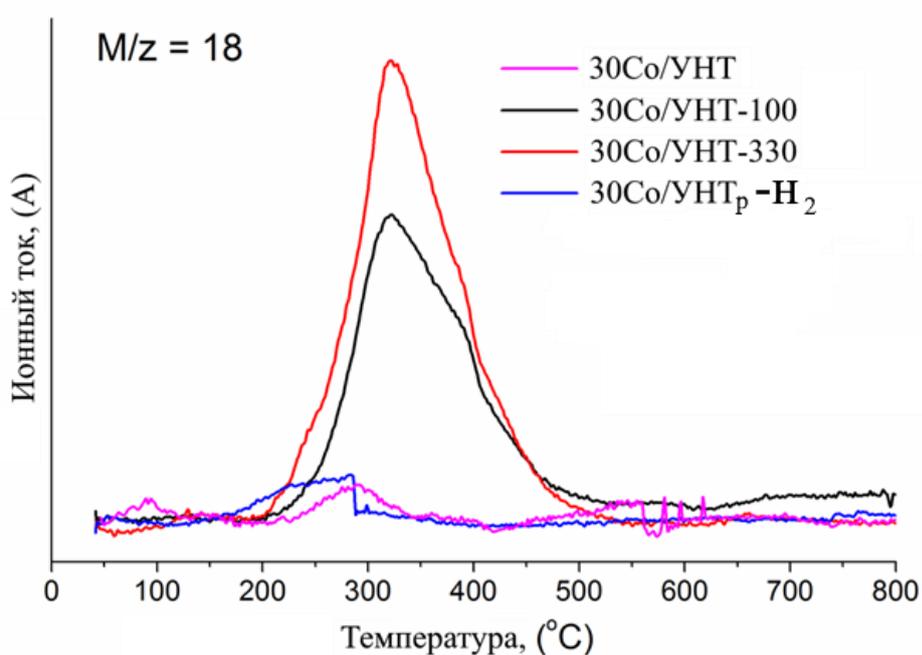


Рисунок 3.11 - Кривые ТГА-МС сигнала  $m/z=18$  для восстановленных, использованных и регенерированных катализаторов 30Co/УНТ.

В таблице 3.3 представлены характеристики катализаторов на разных стадиях ПФТ. Самые высокие активности, ТОФ (частота оборотов реакции) и селективности довольно схожи для обоих катализаторов (рис.3.8, таблица 3.3), несмотря на разную концентрацию кобальта. По всей видимости, сильно окисленные УНТ обладают высокой способностью к дисперсии металла, поэтому даже при высокой загрузке весь кобальт может быть эффективно распределен по поверхности носителя.

Таблица 3.3 - сравнительная характеристика катализаторов

Образец	$\langle d \rangle$ (нм)	$d_{32}$ (нм)	$\sigma_{32}$ (нм)	$A, *10^{-5}$ моль CO/(гCo·с)	TOF, ( $10^{-3}c^{-1}$ )
20 Co/УНТ					
20Co/УНТ-H <sub>2</sub>	4,5	7,6	1,2	2,1	10
20Co/УНТ-50	6,9	11,8	1,7	2,5	18
20Co/УНТ-350	6,4	10,4	1,7	2,8	18
20Co/УНТ <sub>p</sub> -H <sub>2</sub>	7,1	10,8	1,2	-	-
20Co/УНТ-500	11,6	16,2	4,7	2,7	27
30 Co/УНТ					
30Co/УНТ-H <sub>2</sub>	3,4	5,8	1,2	2,4	9
30Co/УНТ-100	9,1	13,0	3,7	2,5	20
30Co/УНТ-330	12,6	16,1	5,4	2,4	23
30Co/УНТ-500	13,1	17,6	4,6	2,0	22
30Co/УНТ <sub>p</sub> -O <sub>2</sub>	5,6	14,3	3,5	-	-
30Co/УНТ <sub>p</sub>	11,5	16,8	6,0	-	-
30Co/УНТ <sub>p</sub> -H <sub>2</sub> -ПФТ	8,5	12,4	2,5	2,8	21

Для определения параметров TOF использовали средневзвешанный диаметр частиц ( $d_{32}$ ), рассчитанный по формуле Заутера, поскольку этот метод расчета учитывает площадь поверхности металла, которая, в свою очередь, определяет активность катализатора [87,162].

Как видно из таблицы 3.3, значение TOF для 20% катализатора росло на всем протяжении синтеза, что связано с ростом частиц Co, так как лучшая координация молекул CO наблюдается на крупных кристаллитах металла [163]. Однако стоит заметить, что рост значения TOF замедлялся в случае 30% образца после индукционного периода, а затем выходил на плато примерно после 330 часов синтеза, что не противоречит работам [56,144]. Полученные значения активности катализаторов сравнимы с данными в работе Беземера для каталитической системы Co/УНВ с похожим диаметром частиц Co [56].

Отобранные образцы катализаторов исследованы методом РФА. Для этого их отделяли от кварца и обрабатывали толуолом для удаления парафинов. Тем не менее, рентгенограммы отработанных образцов оказались довольно шумными, вероятно, из-за остаточного кварца и тяжелых продуктов ПФТ (рис.3.12).

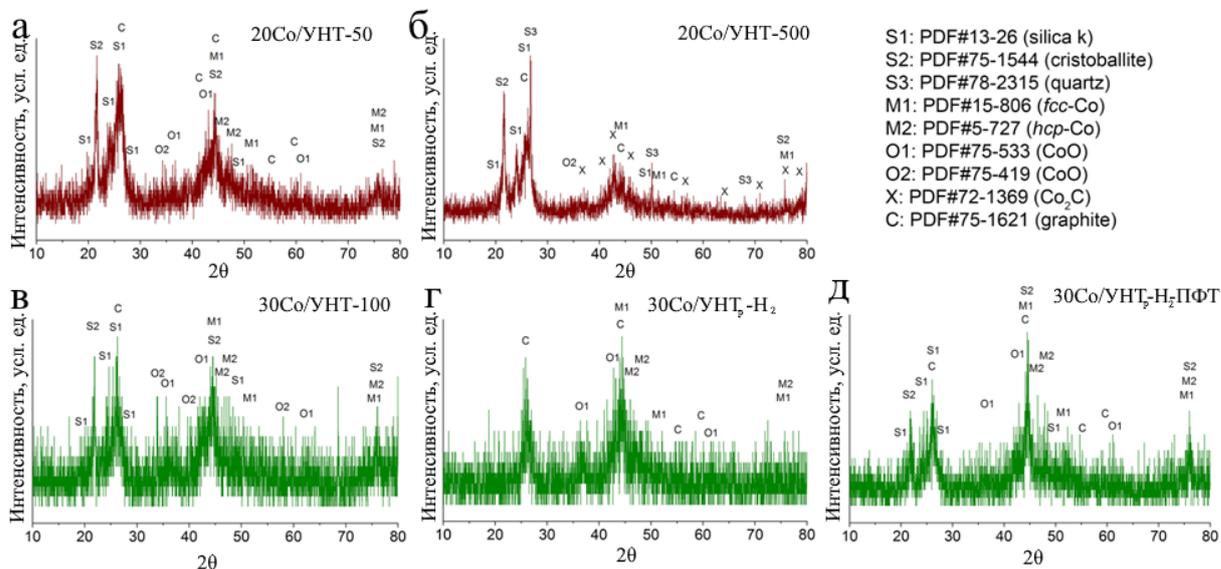


Рисунок 3.12 - Рентгенограммы использованных и регенерированных катализаторов 20Co/УНТ (а, б) и 20Co/УНТ (с-е).

В образце 20Co/УНТ после ИП обнаружен преимущественно металлический кобальт и небольшое количество фазы *hcp*-Co, которая, по всей видимости, превратилась в карбид после 500 часов синтеза ввиду более высокой активности и дефектности поверхности гексагональных кластеров Co (рис.3.12 а,б). Однако рентгенограммы РФА довольно шумные, чтобы полностью исключить присутствие пиков *hcp*-Co. Принято считать, что присутствие карбидной фазы снижает активность катализатора в ПФТ из-за снижения плотности активных центров кобальта на поверхности катализатора [164]. Так, например, Тавасоли в своей работе [108] объяснил снижение конверсии CO в системе 20Co/УНТ в основном за счет образования Co<sub>2</sub>C. Однако Цакоумис в своей работе [93] утверждает, что образование объемных карбидов является лишь одной из возможных причин потери активности, но этот процесс был обратимым, и обработка водородом в мягких условиях позволила превратить Co<sub>2</sub>C в высокоактивную гексагональную фазу.

В данной работе не наблюдалось заметной дезактивации в системе 20Co/УНТ, несмотря на образование карбида, что противоречит литературным данным. Вероятно, до того, как производительность катализатора начнет снижаться, в системе должно быть накоплено значительное количество  $\text{Co}_2\text{C}$ . Авторы работы [165] пришли к выводу, что, хотя  $\text{Co}_2\text{C}$  является стабильной фазой в условиях ПФТ, но его количество не может превышать 5–10% от общего количества кобальта в системе. Следовательно, карбид не может внести заметный вклад в общую дезактивацию. Более того, несколько недавних исследований выявили положительный эффект карбидов Co в ПФТ. Например, было высказано предположение, что  $\text{Co}_2\text{C}$  обеспечивает дополнительные активные центры и эффективно адсорбирует CO [166]. Также замечено, что на карбидных центрах может достигаться высокая селективность по отношению к легким олефинам [167] и высшим спиртам [168].

При исследовании жидких продуктов реакции с помощью газовой хроматографии определен их состав и количество (таблица 3.4). Преимущественно это предельные углеводороды линейного строения, что характерно для кобальтовых катализаторов ПФТ [19]. Также получены твердые парафины. Обнаружено, что фракционный состав продуктов заметно различается в зависимости от загрузки кобальта. Так, например, при испытании 20% катализатора в продуктах преобладали более легкие – бензиновая и дизельная фракции, тогда как 30% образец оказался более селективен к твердым парафинам. Скорее всего это связано с большей активностью системы 30Co/УНТ, в следствие чего увеличивался рост углеводородной цепи.

Таблица 3.4 – фракционный состав жидких продуктов реакции

Катализатор	Фракция, %		
	C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> +
20Co/УНТ-500	19	46	35
30Co/УНТ-500	15	34	51

Распределение продуктов процесса Фишера-Тропша подчиняется кинетике полимеризации, а доля отдельных углеводов описывается моделью Андерсона-Шульца-Флори [12,13].

Небольшое увеличение вероятности роста цепи  $\alpha$  в первые часы синтеза в обоих случаях связано с ростом размера частиц металла на поверхности. С этим же связан и рост селективности к фракции  $C_{5+}$ , что характерно для высоких значений  $\alpha$  [163,169,170]. После выхода в стационарный режим  $\alpha$  оставалась постоянной и достигала высоких значений  $> 0,9$  и  $> 0,88$  для 20 и 30% образцов соответственно (рис. 3.13).

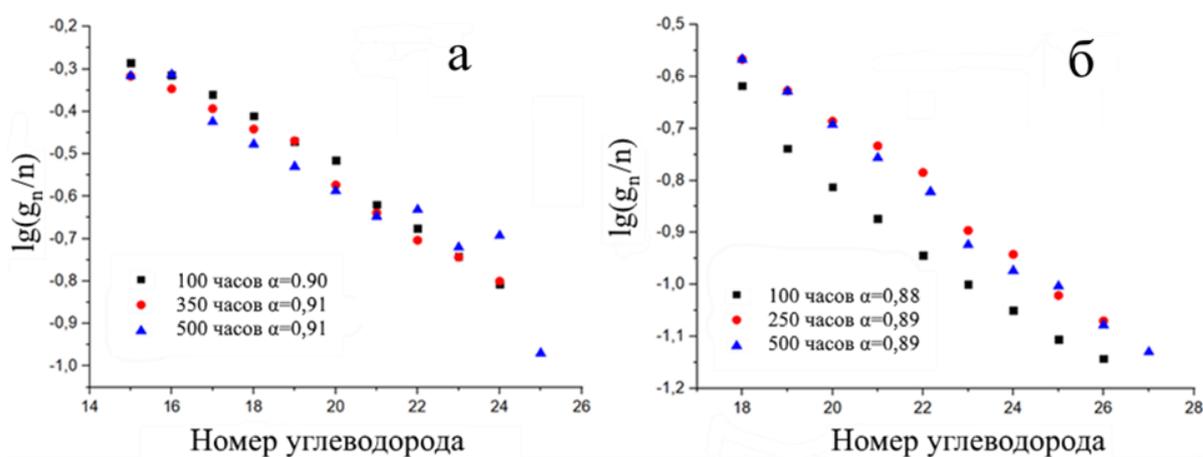


Рисунок 3.13 – значение вероятности роста цепи для катализаторов, а) 20Co/УНТ б) 30Co/УНТ

Разный состав продуктов можно описать влиянием размера пор носителя. Так, например, микропоры способствуют получению фракции  $C_6-C_{12}$ , тогда как мезопоры проявляют большую активность в образования продуктов  $C_{10}-C_{21}$  [171]. Поэтому изменение состава в случае 30% катализатора, как и рост  $\alpha$ , объясняется блокированием микропор мелкими частицами кобальта.

Проанализировав каталитические показатели, можно сделать предположение о том, что, по всей видимости, именно осаждение вязких тяжёлых углеводородных фракций на поверхности и в порах катализатора можно считать основным механизмом дезактивации кобальтовых систем, нанесенных на УНТ. Схожие выводы были сделаны недавно при исследовании кобальтовых катализаторов, нанесённых на диоксид кремния и промотированных оксидом алюминия [172]. Несмотря на то, что замечен рост частиц кобальта, спекание нельзя считать

основным механизмом дезактивации, так как после 500 часов частицы металла оставались близки к оптимальному размеру. Возможно, при испытании каталитической системы более долгое время, фактор спекания будет давать более существенный вклад в дезактивацию. В то же время, катализатор 20Co/УНТ показал высокую стабильность и активность во времени. Количество полученного метана и селективность по фракции  $C_{5+}$  на обоих катализаторах сопоставимо с промышленными аналогами, поэтому, в будущем, стоит рассмотреть углеродные носители, как серьезную альтернативу классическим оксидным подложкам.

### **3.4. Эволюция носителя**

Как известно, углеродные материалы могут частично или полностью разрушаться в агрессивных средах [130,131]. Потеря структурированности носителя может привести к снижению каталитических характеристик. Помимо этих недостатков, механические свойства объемных углеродных наноматериалов, в частности УНТ, не всегда благоприятны для применений в качестве носителя в катализе из-за их порошковой природы, противоречивых данных о стойкости к истиранию и низкой стабильности при температурах выше 350–400°C в таких агрессивных средах, как воздух и водород. Порошковая природа материала на основе УНТ может быть нивелирована путем приготовления монолитов, гелей, волокон и покрытий [45], однако возможное изменение структуры УНТ во время ПФТ все еще препятствует их практическому применению. Поэтому изучение устойчивости подложки представляет огромный интерес.

Для исследования стабильности структуры и состава носителя, все образцы УНТ на этапах приготовления катализатора отмывали от металла соляной кислотой, а затем дистиллированной водой и исследовали методами КР-спектроскопии, РФЭС и низкотемпературной адсорбции азота [134,143]. Обнаружено, что во время отжига, по данным РФЭС, удаляется значительная часть кислородных групп с его поверхности (рис. 3.14).

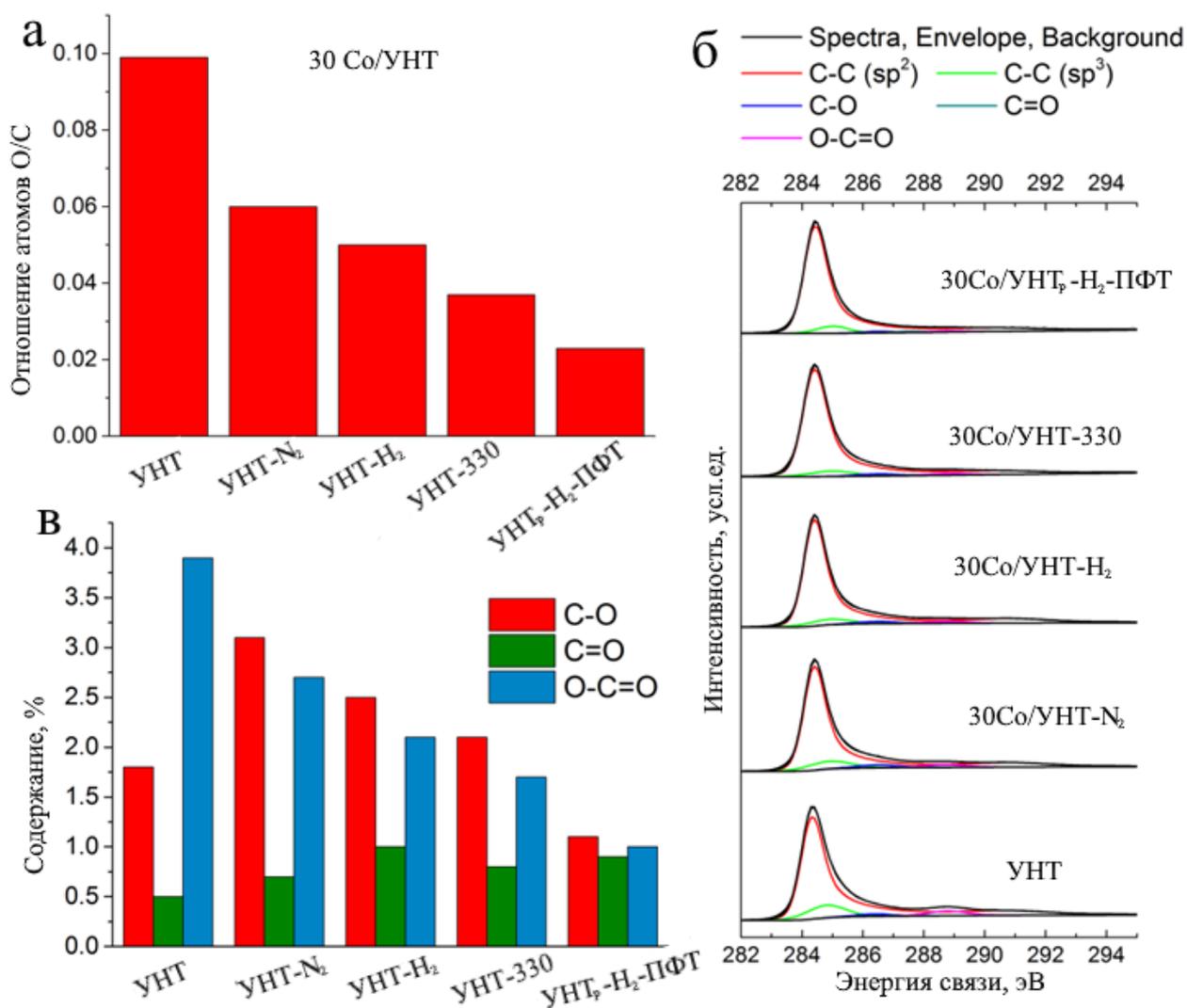


Рисунок 3.14- Данные РФЭС для подложки 30% катализатора Co: а) атомное отношение O/C, б) спектры C1s, в) атомные концентрации различных разновидностей окисленного углерода, рассчитанные по спектрам C1s где (УНТ-330- носитель отработанного 330ч катализатора, УНТ<sub>p</sub>-H<sub>2</sub>-ПФТ-носитель после водородной регенерации и повторного испытания в ПФТ)

Заметное увеличение радиуса пор связано с блокировкой микропор в образце по причине заполнения их продуктами реакции. Наибольшая потеря атомов O наблюдается при отжиге, что характерно для подобных систем [61,143]. Окисленные УНТ содержали преимущественно карбоксильные группы (рис. б,в), которые являются наиболее лабильными и разлагаются при низких температурах [131]. Таким образом уменьшение кислорода в носителе при отжиге связано с удалением карбоксильных групп с образованием CO<sub>2</sub>. Интересно отметить, что концентрация групп C–O увеличивалась во время отжига, что может быть

результатом превращения карбоксилатов в лактоны, гидроксилы или простые эфиры. Дальнейшая обработка катализатора (восстановление, ПФТ, регенерация и повторное тестирование) постепенно снижала содержание как карбоксильных, так и гидроксильных, и только ~ 20% исходного кислорода оставалось на поверхности носителя после повторного испытания. Хотя роль кислородных функциональных групп в стабилизации частиц на углеродном носителе во время ПФТ до конца неясна, мы полагаем, что они улучшают дисперсию соли кобальта на поверхности носителя во время пропитки [61], в то время как дефекты на поверхности носителя отвечают за устойчивость металлических частиц к спеканию во время восстановления и проведения ПФТ [130]. Тем не менее, кислородсодержащие группы также могут способствовать общей стабильности частиц. Мягкие условия отжига и восстановления (250 и 350°C, соответственно), использованные в настоящей работе, снизили содержание кислородсодержащих групп в подложке УНТ на 50% по сравнению с 70–75% падением, наблюдаемым ранее в УНТ после отжига и восстановления катализатора при 400°C [61].

Для описания структурных изменений углеродных материалов используют математическую обработку спектров КР, что позволяет отслеживать изменения дефектности углеродного материала [130]. Спектры комбинационного рассеяния многостенных УНТ содержат несколько характерных полос. Основными полосами являются: G при ~ 1580–1600 см<sup>-1</sup>, соответствующая колебательной моде идеальной графитовой решетки, полоса D1 при ~ 1350 см<sup>-1</sup>, описывающая нарушение симметрии графитовой решетки краевыми атомами и гетероатомами, и полоса G'(2D), соответствующая двухфононному процессу и обычно связанная со взаимодействиями слоев в графитовом материале [130,132]. В области 900–1900 см<sup>-1</sup> также можно наблюдать дополнительные полосы в спектрах дефектных графеноподобных материалах: компоненту D2 при ~ 1600–1620 см<sup>-1</sup> обычно относят к дефектам на боковых стенках УНТ и к небольшим кластерам графена, а полосы D3 и D4 при ~ 1500 и ~ 1150–1250 см<sup>-1</sup>, соответственно, относятся к аморфным (sp<sup>3</sup> или смешанным sp<sup>2</sup> + sp<sup>3</sup> формам углерода) примесям в графитовом материале [173–176]. Отношения интенсивности полос D1 к G могут предоставить информацию о соответствующем типе дефектности.

УНТ изучали на всех этапах подготовки и испытаний катализатора. Для этого углеводороды и кобальт отмывали от отработанного катализатора обработкой толуолом и HCl, соответственно. На рис.3.15 показаны изменения в области 900–1900  $\text{cm}^{-1}$  спектров КР носителя. Соотношения  $I_{D1}/I_G$ ,  $I_{D3}/I_G$  и  $I_{D4}/I_G$  не изменялись после отжига и восстановления катализатора (рис.3.15 а, б, ж). В работе [130] исследовали спектры комбинационного рассеяния отожженного и восстановленного катализатора 15Co/УНТ и обнаружили, что восстановление привело к заметному увеличению отношения  $I_{D1}/I_G$ , что было связано с водородным травлением поверхности графена вблизи наночастицы металлов с образованием метана. Отсутствие изменений в нашем случае подтверждает, что температура 350°C является более подходящей для этого этапа: она позволяет восстанавливать оксид кобальта без травления носителя. В то же время отношение  $I_{D2}/I_G$  несколько уменьшилось после разложения нитрата и активации катализатора, что отражает удаление кислородных групп и фрагментов из верхнего слоя нанотрубок [130].

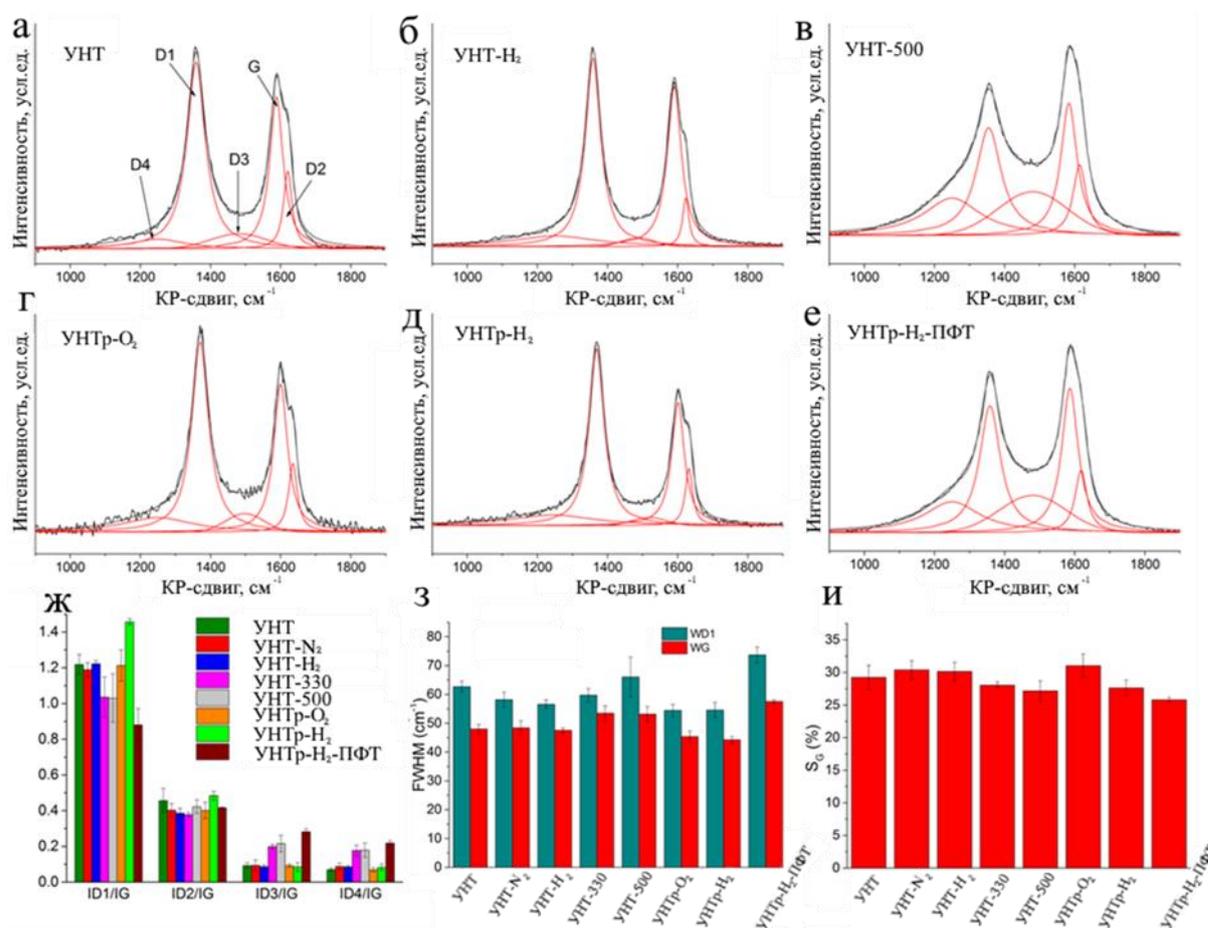


Рисунок 3.15 - Отношение интенсивности линий D/G носителей на разных этапах приготовления и синтеза катализатора 30Co/УНТ.

Вклад полос D3 и D4, приписываемых аморфному  $sp^3$  или  $sp^3/sp^2$  углероду, гораздо более заметен в спектрах КР носителя после ПФТ (рис. 3.15 в, е, ж), что объясняется образованием парафинов во время каталитического процесса. Интересно, что по данным РФЭС не обнаружено какого-либо увеличения количества  $sp^3$  атомов углерода в УНТ после ПФТ (рис 3.15 б). Вероятно, обработка толуолом, не позволяет полностью удалить парафины. В результате поверхностно-чувствительный метод РФЭС не может обнаружить твердые продукты ПФТ в объеме УНТ в отличие от объемно-чувствительного метода КР.

Спектры КР носителей 30% катализатора после регенерации (рис. 3.15 г, д) демонстрируют полное удаление парафинов с катализатора как при окислительном, так и восстановительном методе, что согласуется с данными ТГА-МС (рис. 3.11). Кроме того, параметры КР спектров носителя после окислительной регенерации близки к параметрам после активации, что свидетельствует о неразрушающем характере окислительной обработки. В то же время соотношение  $I_{D1}/I_G$  заметно увеличилось после восстановительной регенерации (рис. 3.15 и). Это нехарактерно, поскольку различие методов регенерации обусловлено отсутствием высокотемпературной кислородной обработки. Разницу в соотношении  $I_{D1}/I_G$  для УНТ после восстановительной и окислительной регенерации можно объяснить присутствием парафинов во время гидрирования в первом случае. Скорее всего, водородная обработка катализатора в присутствии твердых продуктов ПФТ инициировала образование графитоподобной сажи. Тем не менее, активность катализаторов полностью восстанавливается после восстановительной регенерации. Для предотвращения увеличения дефектности рекомендуется произвести предварительную продувку реактора азотом при 250–350°C.

Ширины полос D1 и G на полувысоте обычно рассматривают как показатели однородности структуры углеродного материала. Из зависимостей на рисунке 3.15 з видно, что ширины полосы G довольно близки для катализаторов без парафинов, что говорит о правильно подобранных условиях активации и регенерации. Ширина полосы D1 несколько уменьшилась после отжига и восстановления свежего катализатора из-за удаления функциональных групп и структурирования краев

графенового слоя, при этом значительно выросла после ПФТ из-за осаждения продуктов. Относительная площадь полосы G в области 900–1900 см<sup>-1</sup> характеризует количество углерода с идеальной графитовой структурой. Изменение этого параметра также подтверждает вышеупомянутые выводы о неразрушающем характере активации и окислительной регенерации (рис.3.15 и), кроме того, свидетельствует об осаждении неграфитовых структур на поверхности УНТ во время ПФТ.

### 3.5. Регенерация катализаторов

Целью регенерации в ПФТ является удаление парафинов, восстановление активных центров и уменьшение размеров кристаллита кобальта. Для решения этих проблем, как правило, проводят ряд манипуляций, а именно экстракцию, отжиг и повторное восстановление [126]. В данной работе исследованы два метода обработки [134]:

- 1) окислительный;
- 2) восстановительный.

Для правильного подбора идеальных условий регенерации, отработанный катализатор предварительно исследовали методом термического анализа для определения температуры отжига (рисунок 3.18).

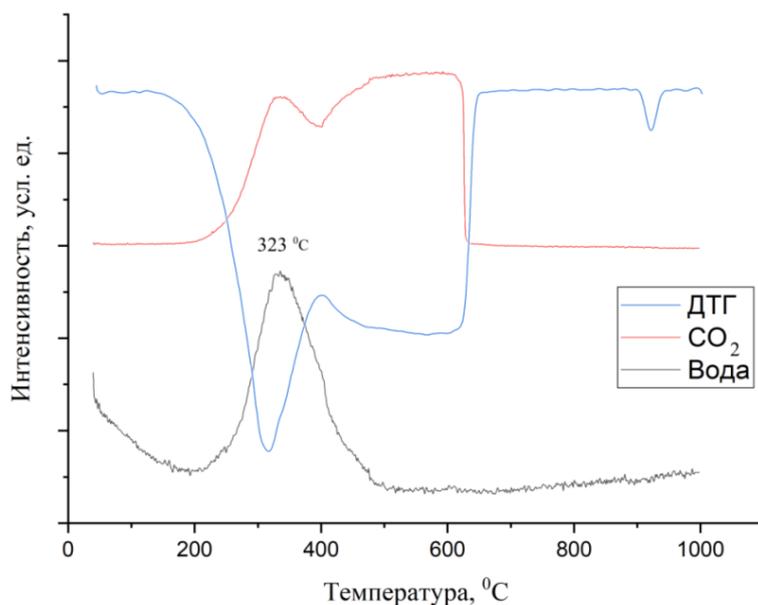


Рисунок 3.18 – данные ТГА-МС катализатора 20Co/УНТ-500

Как упоминалось в разделе 1.8, одной из основных причин дезактивации катализаторов является загрязнение поверхности активных центров тяжелыми парафинами [101]. Известно, что при сгорании углеводородов одновременно выделяются вода и углекислый газ, поэтому с помощью масс-спектрометра фиксировали пик образования  $H_2O$  и  $CO_2$ . Из рисунка видно, что сгорание происходит в интервале 200-450°C. Однако при температуре выше 400°C сгорает носитель, поэтому стадию отжига стоит вести при 300-350°C

На предварительном этапе регенерации катализатор подвергли экстракции в гексане при  $T=70^\circ C$  и перемешивании с помощью магнитной мешалки. Обнаружено, что стадия экстракции не позволяет полностью удалить парафины с поверхности катализатора, тогда как полное сжигание твердых продуктов ПФТ возможно при отжиге в кислородной среде. Однако  $T_{\text{восстановления}}$  выше, чем  $T_{\text{отжига}}$ , поэтому, возможно, что одной стадии водородной обработки будет достаточно для регенерации катализатора, которая также должна позволить произвести редисперсию кобальта [128].

Отжиг отработанного катализатора проводили в печи при атмосферном давлении и  $T=300^\circ C$  в течение 4 часов. Затем отожжённый катализатор подвергли обработке в токе водорода, для восстановления оксидов кобальта до металла. Восстановительную регенерацию проводили в один этап. Водород подавали непосредственно в реактор со скоростью 40 мл/мин при атмосферном давлении и  $T=350^\circ C$  в течение 4 часов.

Водородной обработки оказалось достаточно, чтобы восстановить активность до максимального значения (табл. 3.3, рис.3.8 б), что согласуется с ранее опубликованными данными [129]. Этот метод позволил снизить средний размер частиц и эффективно удалить твердые продукты ПФТ из отработанного 30% катализатора. Удаление парафинов подтверждено резким падением сигнала воды по данным ТГА-МС после регенерации (рис.3.11). Рентгенограммы восстановленных и повторно протестированных катализаторов свидетельствуют о разложении карбидов при обработке водородом (рис.3.12 г). Интересно, что окислительная регенерация способствует образованию мелких (<6 нм) частиц или их агломератов (Рис.3.10 г-е). Ранее это явление связывали с образованием кластеров оксидов на поверхности и в объеме металлических частиц и их

дальнейшим превращением в более мелкие частицы [126,177,178]. Уменьшения размера частиц не наблюдалось после восстановительной регенерации отработанного 20Co/УНТ (рис.3.15а-в) в отличие от катализатора с более высокой концентрацией металла, в котором этот эффект выражен (рис. 3.15 ж-и). Ранее предполагалось, что частицы кобальта уменьшаются во время цикла окисления-восстановления, только если их диаметр больше критического размера  $\approx 10-15$  нм [177,178]. Средние размеры частиц Co в отработанных катализаторах 20Co/УНТ-350 и 30Co/УНТ-330 составляли 6,4 и 12,6 нм соответственно. Поэтому можно предположить, что критический размер был достигнут только в случае 30% образца.

Из графиков, представленных на рисунке 3.19, видно, что при обеих методиках регенерации полностью отсутствует пик выделения воды, что свидетельствует о полном сгорании парафинов с поверхности. Однако замечено, что после водородной регенерации остаётся плавный переход в области 250-300°C, скорее всего в этом интервале горит сажа, наличие которой подтверждено методом КР спектроскопии. После окислительной и восстановительной регенерации средний размер кристаллитов кобальта уменьшился (таблица 3.6). Напротив, в работе [129] в регенерированных образцах авторы получили более крупные кристаллиты, чем в отработанном катализаторе. Авторы объяснили этот эффект спеканием металла при регенерации.

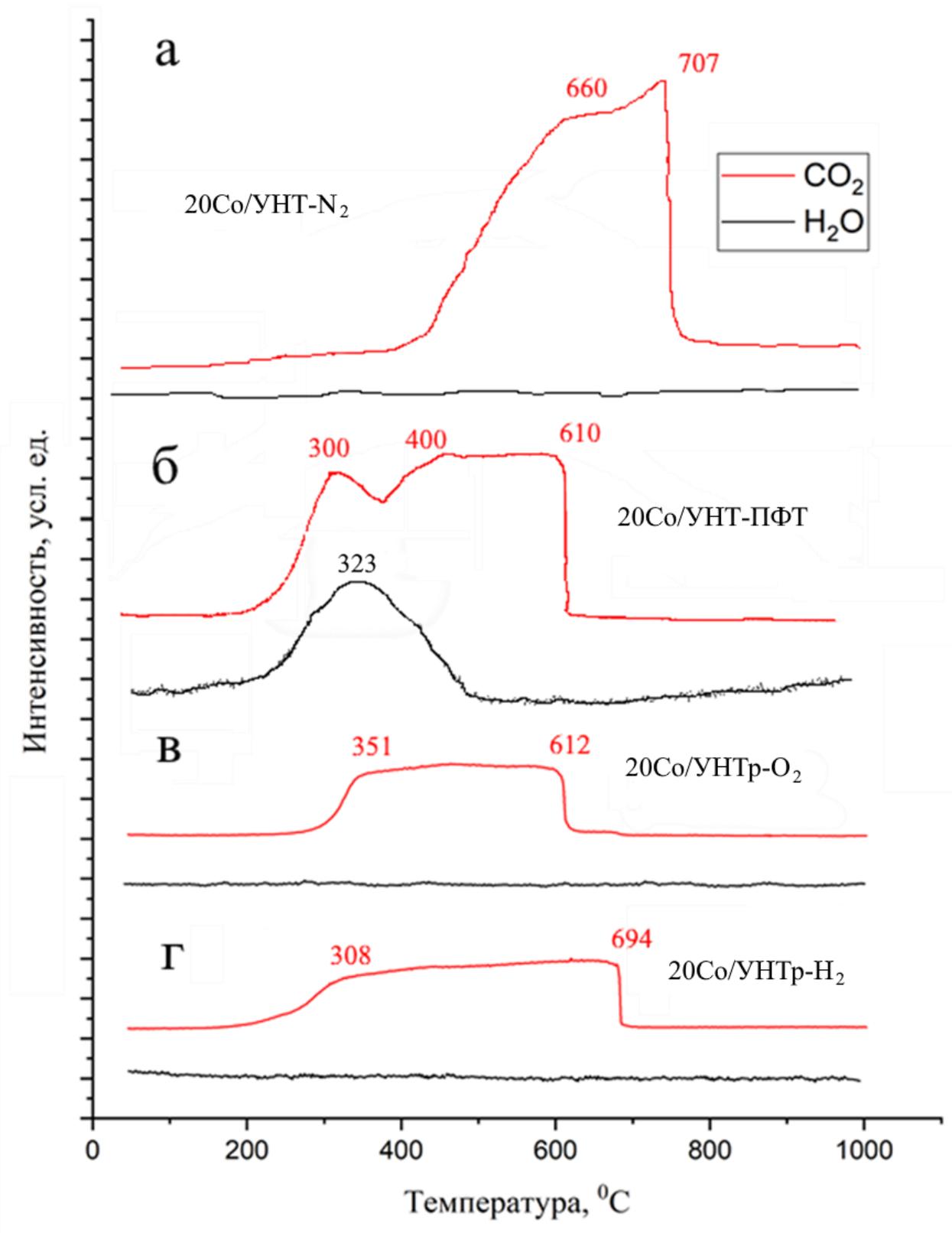


Рисунок 3.19 – данные ТГА-МС 20% образца а) свежий, б) отработанный, в) после окислительной регенерации, г) после восстановительной регенерации

Снижение среднего размера металла катализатора до значений, при которых наблюдается максимальная активность, говорит об оптимально подобранных условиях регенерации. Микрофотографии ПЭМ отработанных и регенерированных катализаторов, а также их распределение представлены на рисунке 3.20.

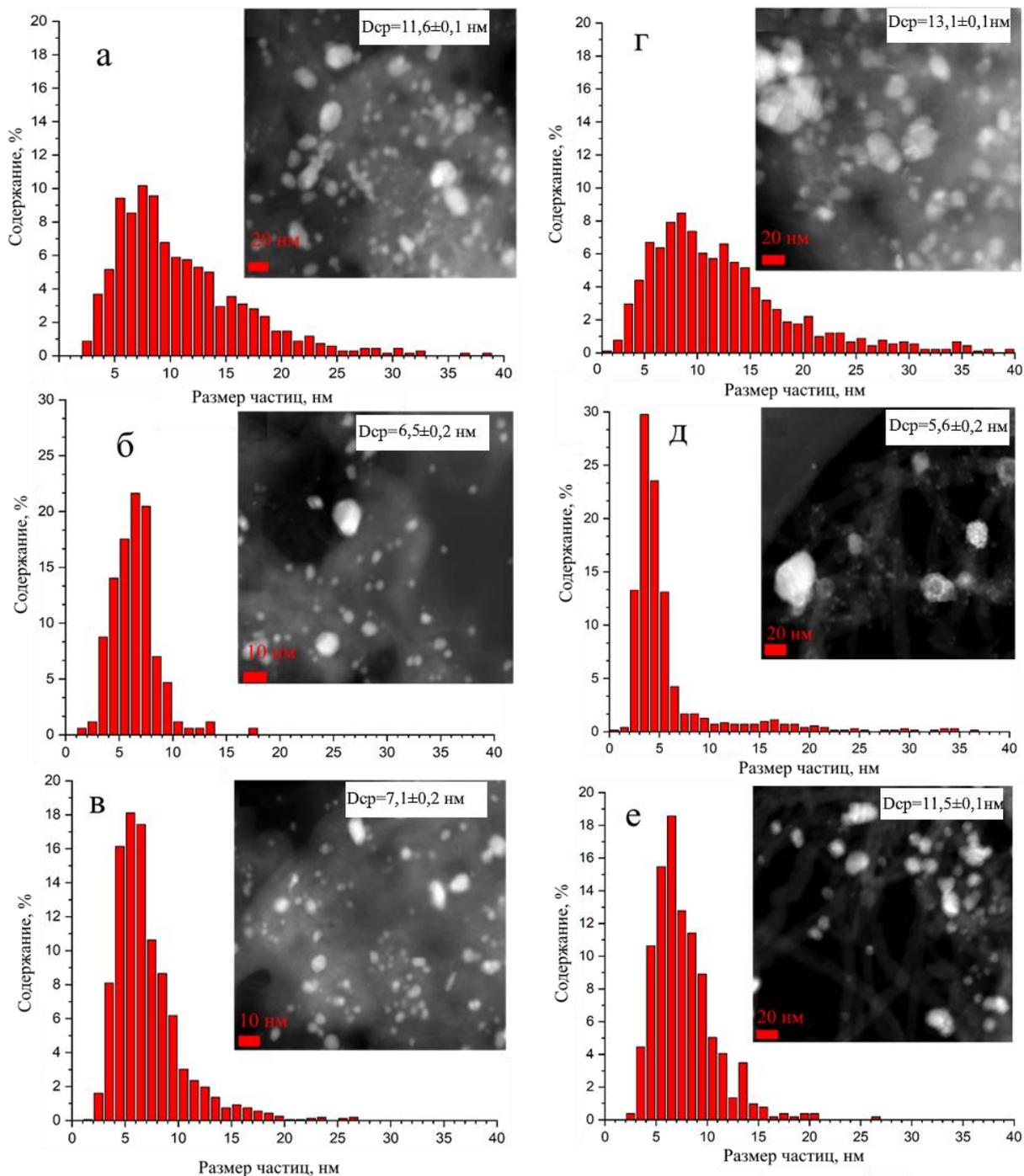


Рисунок 3.20 – микрофотографии ПЭМ отработанных (а,г), регенерированных окислительным методом (б,д), регенерированные водородом (в,е), 20Co/УНТ- (а,б,в) , 30Co/УНТ- (г,д,е).

Методом ПЭМ обнаружено, что при восстановительной регенерации 30% образца катализатора не замечено значительного снижения среднего размера. Несмотря на то, что при регенерации 20% образца получены частицы практически одинакового размера, восстановительный метод более предпочтителен, чем окислительный, так как при этом удается миновать стадию экстракции и отжига катализатора в кислороде, а также позволяет вести процесс непосредственно в самом реакторе. Однако по данным КР спектроскопии, как показано в предыдущем разделе, при окислительной регенерации носитель не подвергается значительным изменениям, в отличие от восстановительной методики.

Отработанный 500 часов катализатор 30Co/УНТ подвергли восстановительной регенерации и снова испытали в ПФТ в течение 100 часов. После обработки показатели катализатора улучшились относительно исходных значений. Небольшое увеличение активности связано с удалением твердых парафинов с поверхности активных центров и пор носителя, а также за счет уменьшения среднего размера частиц кобальта. Также замечено, что доля крупных частиц, более 15 нм, в регенерированных образцах составляет менее 5%. Этот факт свидетельствует о том, что дезактивация катализатора, связанная со спеканием частиц, обратима [101,177].

Полученные данные позволяют подобрать оптимальную методику регенерации каталитической системы Co/УНТ. Поскольку осаждение парафинов на активных центрах является основной причиной дезактивации катализатора, то при снижении конверсии можно использовать периодическую продувку реактора. Если же этого недостаточно для восстановления максимальной активности, то давление следует снизить до 1 атм., а катализатор выдержать на воздухе при комнатной температуре. За счёт этого на данной стадии возможно повторно диспергировать частицы кобальта по поверхности носителя. Так как по данным РФА кобальт находится в металлическом состоянии, то короткого восстановления при 350°C достаточно.

В случае сильного спекания металла температуру кислородной обработки следует увеличить, но не выше 300°C. Такие мягкие условия необходимы для того, чтобы структура носителя не подвергалась значительным изменениям. Если степень спекания в отработанном катализаторе низкая, то воздействие высокой

температуры в воздушной среде может привести к образованию частиц размером менее 5 нм, что снижает активность катализатора.

Таким образом, показано, что система Co/УНТ стабильна и подходит для ПФТ в промышленных условиях. Оптимальный выбор условий приготовления, активации и регенерации позволяет максимизировать преимущества углеродного носителя (высокая дисперсия металла, отсутствие образования сложного оксида и высокая теплопроводность).

### 3.6. Сравнительный анализ каталитических характеристик систем Co/N-УНТ, Co/ N-O-УНТ и Co/ N-O-УНТ<sub>пост</sub>.

Для изучения влияния гетерозамещения на каталитические свойства системы Co/УНТ синтезировали три азот-допированных носителя: N-УНТ (CVD из ацетонитрила), O-N-УНТ (окисленные N-УНТ) и N-O-УНТ<sub>пост</sub> (постдопированные аммиаком O-УНТ) [133]. Все носители исследовали методами КР, РФЭС и сорбтометрии (таблица 3.8). Удельная площадь поверхности и объем пор подложек демонстрируют разные характеристики. Так, например, самый высокий показатель  $S_{уд}$  и одновременно самый малый объем пор наблюдается в образце N-O-УНТ<sub>пост</sub>, что, скорее всего, является следствием превращения макро- и мезопор в микропоры [65].

Таблица 3.8 - Текстуальные характеристики носителей

Носитель	$S_{уд}$ , (м <sup>2</sup> /г)	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$I_D/I_G$	N/C	O/C
N-УНТ	162±10	1,2	0,89	0,029	0,019
O-N-УНТ	171±10	0,9	1,09	0,023	0,086
N-O-УНТ <sub>пост</sub>	210±10	0,6	1,16	0,019	0,037

При исследовании образцов методом КР спектроскопии обнаружено, что степень дефектности, описываемая соотношением  $I_D/I_G$ , значительно меняется при кислотной обработке и постдопировании, и увеличивается в ряду N-УНТ < O-N-УНТ < N-O-УНТ<sub>пост</sub>, что связано с разным временем окисления (0, 1, 7 ч соответственно).

Методом РФЭС обнаружено, что образец N-УНТ содержал наибольшее количество азота. Окисление этого носителя привело к незначительному снижению содержания гетероатома, при этом концентрация кислорода, как и ожидалось, резко возросла. После пост-допирования окисленных УНТ в образце присутствовали заметные количества как азота, так и кислорода. Спектры N1s РФЭС (рисунок 3.22) показывают разницу состояния азота в носителях: N-УНТ содержит преимущественно графитный N, в то время как окисление носителя N-УНТ привело к образованию большого количества пиридинового азота и -NO<sub>2</sub> функциональных групп, полученных в результате окисления пиридинового, замещающего и графитного азота и нитрования углеродной поверхности. В образце после пост-допирования обнаружено много амидного N, что соответствует литературным данным [91,179,180]. Схемы образования азотных групп представлены в приложении В. Небольшая примесь молибдена из катализатора роста УНТ наблюдалась в N-УНТ: в отличие от Co, Mo примеси трудно удалить обработкой HCl.

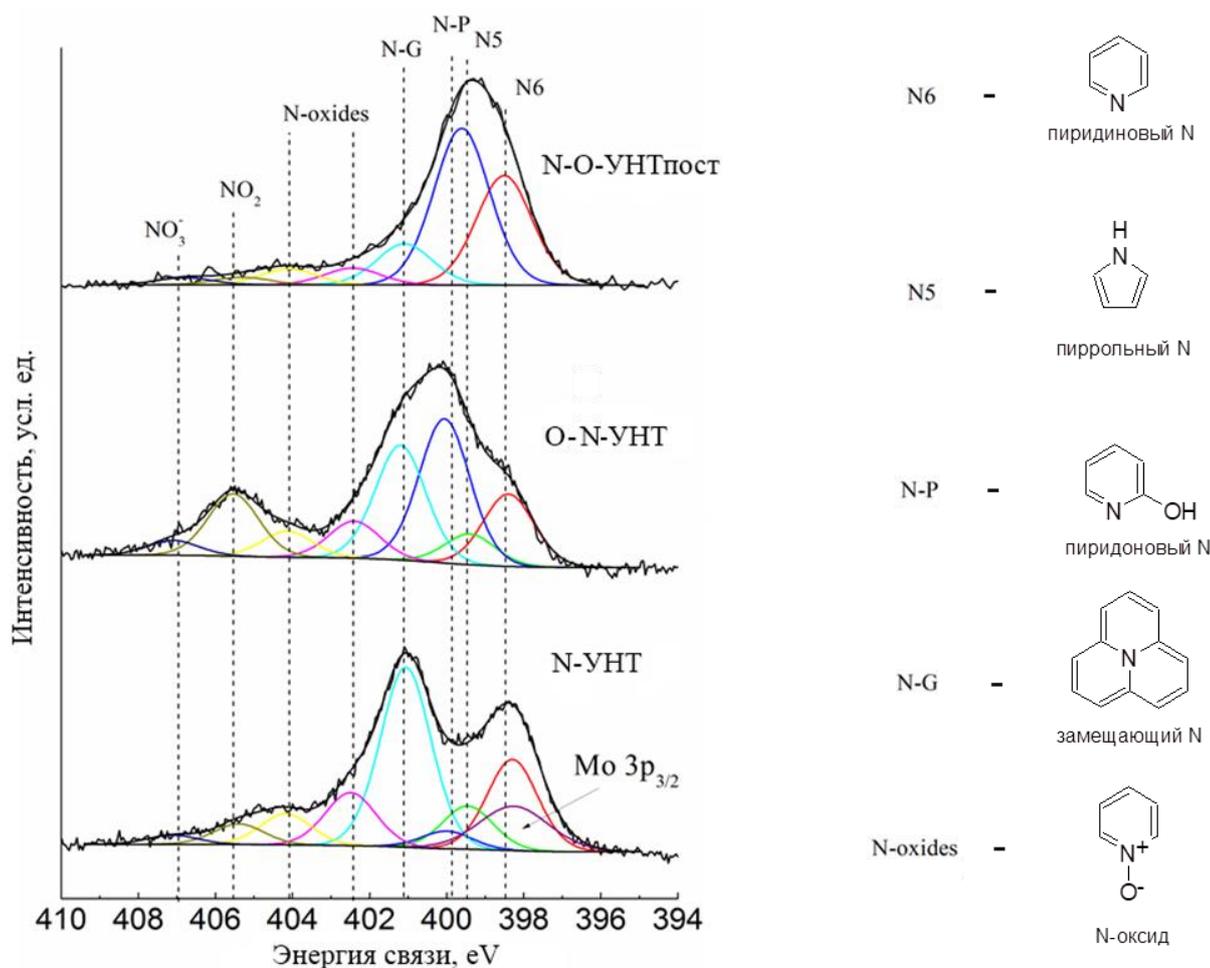


Рисунок 3.22 - N1s – спектры азотных носителей

Все кривые в профиле ТПВ можно разделить на два основных температурных диапазона: до 450°C и после (рисунок 3.23). Два пика в области низких температур соответствуют восстановлению оксидов кобальта (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до CoO (пик № 1) и CoO до Co (пик № 2)) [61]. Пик № 3 при 520–600 °C является результатом взаимодействия носителя с водородом с образованием метана. Образец Co/N-УНТ показал самую низкую степень восстановления в низкотемпературном диапазоне. По-видимому, это связано с присутствием как крупных, так и мелких частиц кобальта, восстановление которых может перекрываться с процессом метанирования. Увеличение температуры восстановления при допировании азотом углеродного носителя, наблюдаемое в работе [181], коррелирует с самым высоким отношением N/C в носителе N-УНТ. Два других катализатора демонстрируют типичное двухстадийное восстановление Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до Co, но в случае Co/O-N-УНТ этот процесс слегка смещается в более высокотемпературную область.

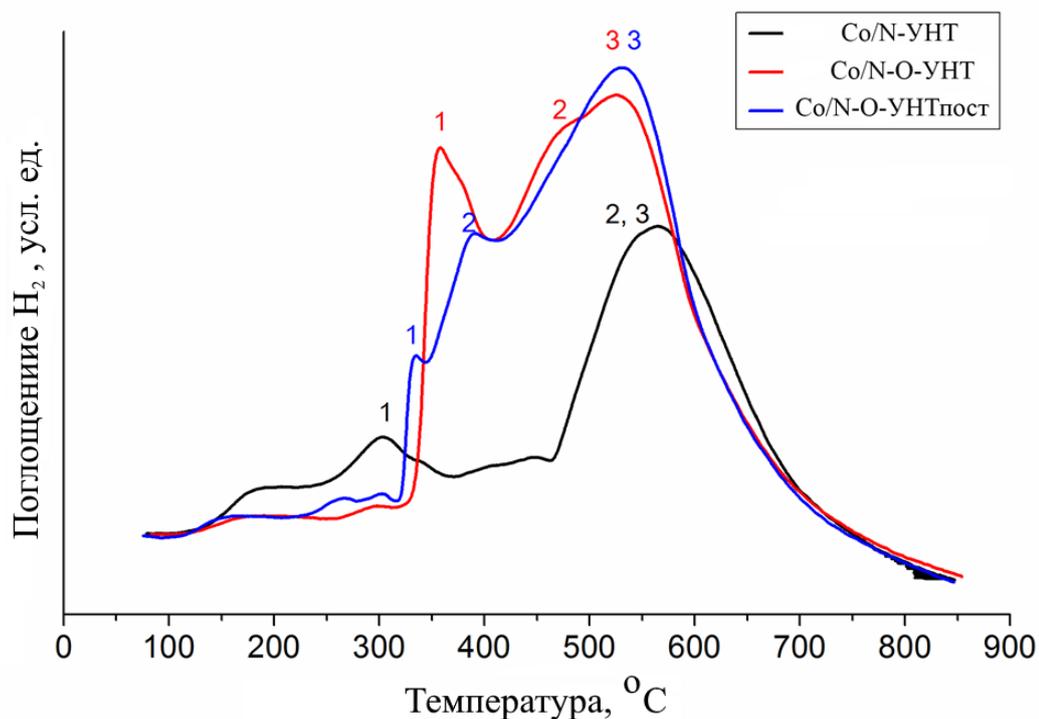


Рисунок 3.23 – профиль ТПВ катализаторов 20Co/N-УНТ, 20Co/ N-O-УНТ и 20Co/ N-O-УНТ<sub>пост</sub>.

Методом просвечивающей микроскопии обнаружено, что самые мелкие частицы Co наблюдались в катализаторе на пост-допированном носителе, по-видимому, из-за высокой концентрации амидов на его поверхности, тогда как самые большие частицы были обнаружены в образце Co/O-N-УНТ. Результаты ПЭМ для восстановленных и затем пассивированных катализаторов приведены на рисунке 3.24.

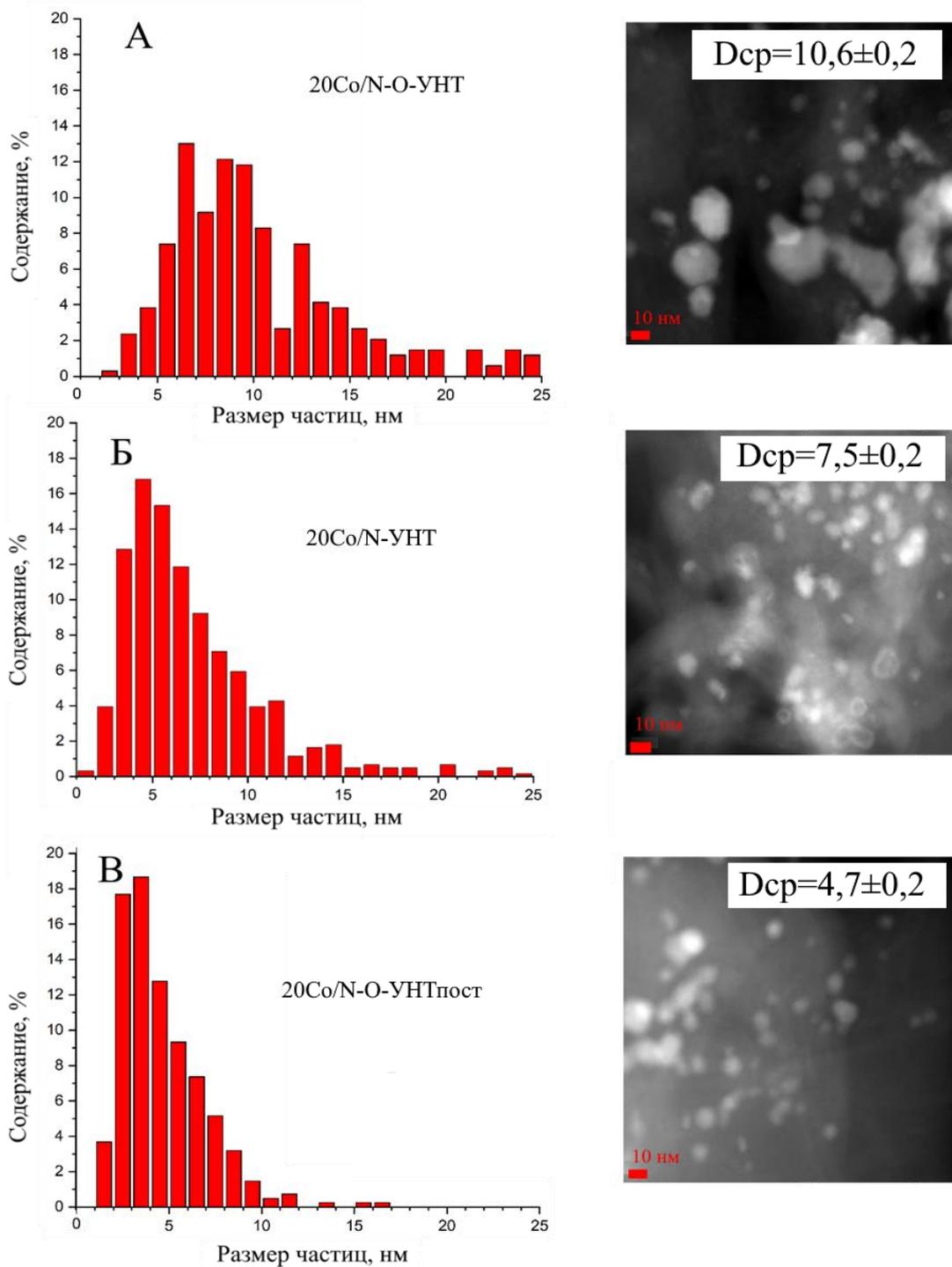


Рисунок 3.24 - микрофотографии ПЭМ и гистограммы распределения частиц по размерам восстановленных катализаторов А - 20Co/O-N-УНТ и Б - 20Co/N-УНТ, В - 20Co/N-O-УНТ<sub>пост</sub>.

По микрофотографиям видно, что катализаторы на основе N-УНТ и O-N-УНТ имеют в своем составе агломераты кобальта размером 20-25 нм, однако средний размер близок к оптимальному 6-10 нм. По-видимому, недостаточное

количество кислородных и азотных групп, а также дефектов, вызывает появление частиц большего размера.

В случае катализатора на носителе, полученном методом пост-допирования, крупных агломератов кобальта практически не обнаружено, преобладает фракция 5-10 нм при максимуме 5 нм. Узкий диапазон диаметров частиц кобальта, скорее всего, обусловлен появлением кислородсодержащих групп на поверхности при обработке азотной кислотой и нахождением большинства кристаллитов внутри каналов носителя [89].

Низкий средний размер частиц обуславливает высокую активность катализатора 20Co/N-O-УНТ<sub>пост</sub> в ПФТ. Однако стоит заметить, что катализатор селективен по отношению к метану, тогда как на системах, нанесенных на N-УНТ и N-O-УНТ, в продуктах преобладает фракция C<sub>5+</sub>. Также замечено, что катализатор 20Co/O-N-УНТ практически не имеет металлических частиц диаметром <5нм. Катализатор на основе постдопированных УНТ, показал наибольшую активность в ПФТ (таблица 3.9). Несмотря на это, он не обладал высокой селективностью по жидкой фракции, а наоборот, в продуктах синтеза преимущественно содержится CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. Это можно объяснить низким размером частиц Co в Co/N-O-УНТ<sub>пост</sub> (4,7 нм).

Таблица 3.9 – сравнительная характеристика

Катализатор	X <sub>co</sub> , %	A, *10 <sup>-5</sup> моль CO/(гCo·с)	ТОF, (s <sup>-1</sup> ·10 <sup>-3</sup> )	Селективность			
				CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>
20Co/N-УНТ	24	1,8	13	1	38	20	41
20Co/O-N-УНТ	18	1,3	9	3	14	15	68
20Co/N-O-УНТ(пост)	35	2,6	10	10	37	23	30

Образец Co/N-УНТ не продемонстрировал заметного превращения при 220°С, поэтому он был испытан при 240°С. Наблюдалась довольно высокая селективность по метану и низкий выход C<sub>5+</sub>, по-видимому, из-за диффузионных ограничений и высокой температуры испытаний. Большие агломераты частиц Co в этом образце были сформированы из-за низкой концентрации азота и отсутствия кислородных групп (таблица 3.8), в то время как диффузия реагентов затрудняется из-за низкой

насыпной плотности носителя. Этот образец также показал самую низкую степень восстановления; следовательно, низкая конверсия может быть следствием малого количества металлической фазы Co.

Образец Co/N-O-УНТ показал самую низкую конверсию, но самую высокую селективность по отношению к длинноцепочным углеводородам. Это может быть связано с оптимальным размером частиц Co наряду с устойчивостью к спеканию: в отличие от других катализаторов, заметного увеличения размера кристаллитов в Co/O-N-УНТ после ПФТ не наблюдалось.

В литературе имеются разногласия относительно роли различных N-содержащих групп в стабилизации частицы Co. Например, пиридины, пирролы рассматривались в качестве основных центров стабилизации металла в ПФТ. Эти группы в N-УНТ заметно лучше стабилизируют наночастицы Co по сравнению с неокисленными УНТ. В то же время кислородные и азотные группы, такие как амиды или пиридоны, по-видимому, еще лучше закрепляют кристаллиты металлов. Можно предположить, что пиридоновые функциональные группы являются лучшими для стабилизации кобальта на поверхности носителя, а также для получения подходящего распределения частиц по размерам и высокой селективности по отношению к фракции C<sub>5+</sub>. Кроме того, высокое отношение показателя O/C в Co/O-N-УНТ также облегчает закрепление кобальта на поверхности углерода.

Отработанные 120 часов катализаторы исследовали методом ПЭМ (рисунок 3.25). Обнаружено, что средний размер кристаллитов кобальта практически не изменился во всех образцах. Однако видно, что распределение имеет более широкий вид, что говорит о спекании. Максимальный рост частиц замечен на образце, нанесенном на носитель N-УНТ, скорее всего это связано с малым количеством мест локализации, ввиду чего образовались агломераты. Самая низкая скорость замечена на образце O-N-УНТ. Средний размер, в этом случае, увеличился на всего на 7,5%, тогда как на постдопированном образце кристаллиты кобальта увеличились в среднем на 38%, однако на этом носителе изначально замечены более мелкие частицы. Как отмечено в работе [159] мелкие кристаллиты <3 нм, а в случае постдопированного образца их порядка 20%, проявляют наибольшую поверхностную мобильность, ввиду слабого взаимодействия с

поверхностью носителя. В результате перемещения и слияния мелких частиц происходит укрупнение по механизму коалесценции.

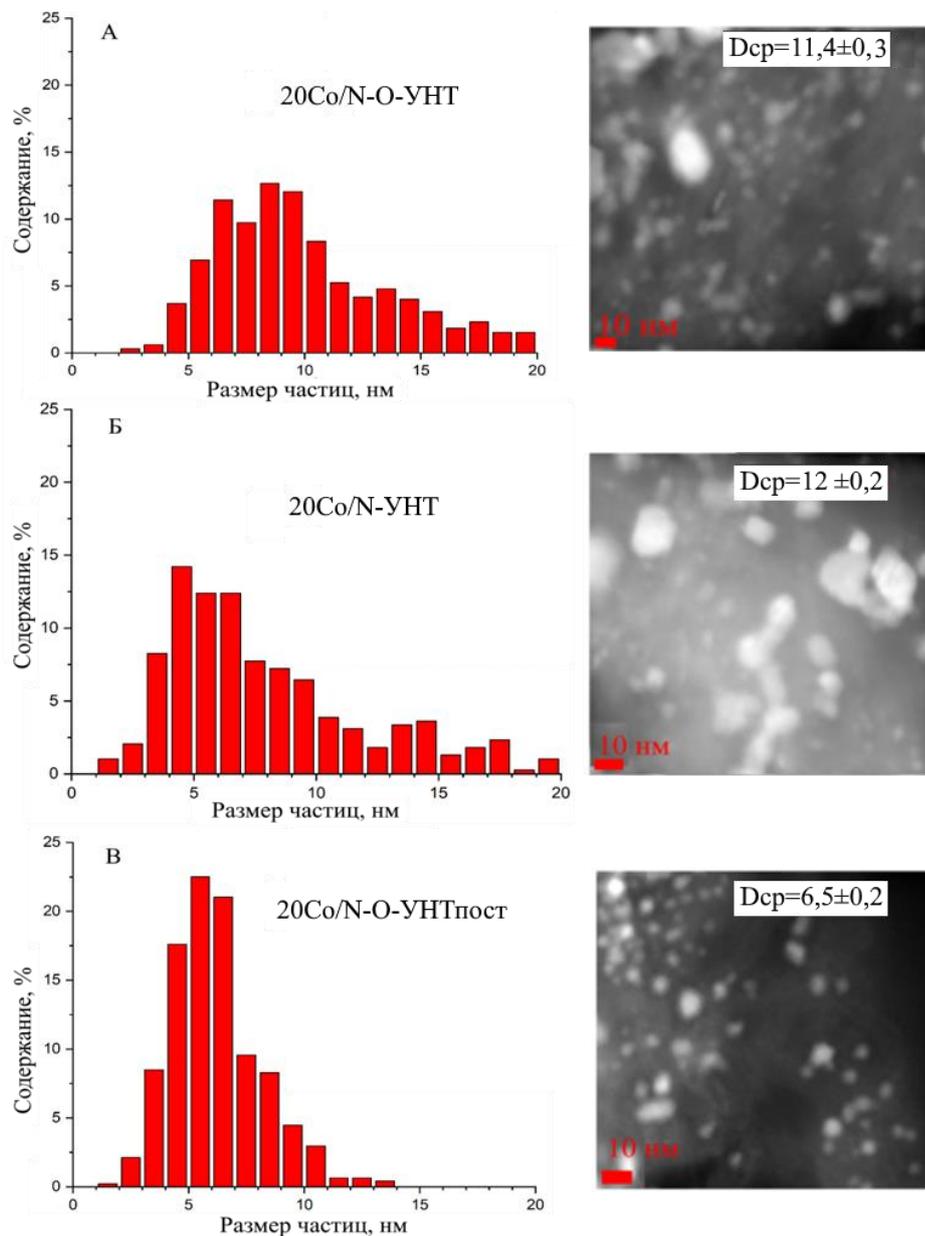


Рисунок 3.25 - микрофотографии ПЭМ и гистограммы распределения частиц по размерам отработанных катализаторов А - 20Co/O-N-УНТ, Б - 20Co/N-УНТ, В - 20Co/N-O-УНТ<sub>пост</sub>.

Также замечено, что катализаторы на основе азотных носителей спекались медленнее, в отличии, например, от катализатора 30Co/УНТ, в котором частицы за 100 часов синтеза увеличились почти втрое. По всей видимости, азот, даже в малых количествах, включенный в структуру УНТ, препятствует свободной миграции

атомов кобальта по поверхности носителя, создавая при этом дополнительные центры стабилизации металла.

Тем самым можно заключить, что, несмотря на более трудный способ приготовления азотных носителей, относительно кислород модифицированных, такие системы менее подвержены укрупнению частиц металла катализатора.

### 3.7. Определение энергии активации образования $\text{CH}_4$ и $\text{CO}_2$

Одним из основных показателей каталитической системы является её селективность по отношению к побочным продуктам. В случае кобальтовых катализаторов ПФТ это реакция образования метана, конверсии водяного газа и диспропорционирование  $\text{CO}$  [182]. Поэтому определение эффективных энергий образования этих продуктов крайне интересно с точки зрения понимания механизма процесса.

В качестве объектов исследования исследованы кобальтовые системы на неокисленных УНТ и УНТ, обработанных разное количество времени азотной кислотой (1,3,15 часов) [182]. Структурные характеристики носителей представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – показатели кислорода и удельной площади носителей

Носитель	Содержание кислорода, ат.%(РФЭС)	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г
УНТч	0,3	192
УНТ1	6,5	225
УНТ3	8,0	233
УНТ15	8,8	232

Размер частиц металла катализатора определяли с помощью методов ПЭМ и РФА. Замечено, что величина кристаллитов кобальта различалась. Наблюдалось наличие крупных частиц (50 нм) вместе с мелкими (4-10 нм) в образце  $\text{Co/УНТч}$ . Это связано с недостатком центров стабилизации на поверхности неокисленного носителя. В окисленных образцах замечено снижение размера частиц с до 3-4 нм по данным ПЭМ и РФА (рисунок 3.26 д).

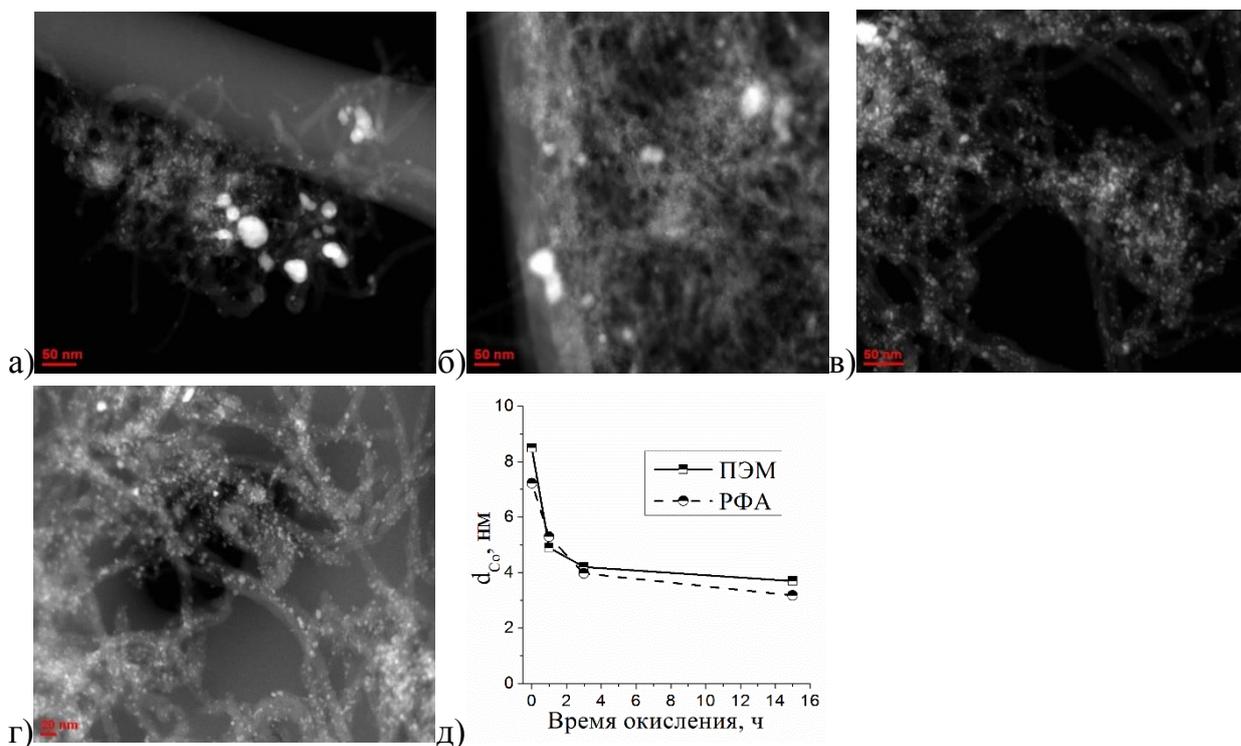


Рисунок 3.26 - микрофотографии ПЭМ катализаторов Co/УНТч (а), Co/УНТ<sub>ок1</sub> (б), Co/УНТ<sub>ок3</sub> (в), Co/УНТ<sub>ок15</sub> (г);  $d_{Co^0}$  частиц кобальта, в зависимости от времени окисления УНТ.

Каталитические испытания кобальтовых катализаторов, нанесенных на чистые и окисленные разное время УНТ проводили при трех разных температурах 190, 205 и 220 °С (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – характеристика катализаторов при  $P=1$  атм,  $GHSV=2$  л/Г<sub>кат</sub>/ч.

Катализатор	$T, ^\circ C$	$X_{CO}, \%$	$S_{CH_4}, \%$	$S_{CO_2}, \%$	$Y_{CH_4}, \%$	$Y_{CO_2}, \%$
CoУНТч	190	3	9	6,4	0,27	0,19
	205	4	19	6,3	0,76	0,25
	220	9	25	4,6	2,25	0,41
CoУНТ <sub>ок1</sub>	190	10	14	3,9	1,40	0,39
	205	18	31	4,0	5,58	0,72
	220	30	53	7,9	15,90	2,37
CoУНТ <sub>ок3</sub>	190	12	23	6,7	2,76	0,80
	205	23	41	7,9	9,43	1,82
	220	40	63	17,0	25,20	6,80
CoУНТ <sub>ок15</sub>	190	14	23	3,3	3,22	0,46
	205	26	45	6,2	11,70	1,61
	220	48	63	23,1	30,24	11,09

Заметно, что конверсия СО и селективность по метану на всех катализаторах росла с повышением температуры синтеза, что хорошо коррелирует с литературными данными. Наибольшие значения этих показателей наблюдалось на

катализаторах CoУНТ<sub>ок3</sub> и CoУНТ<sub>ок15</sub>. Это связано с тем, что данные системы имели наименьший размер частиц кобальта, и обладали высокой дисперсией металла и, следовательно, высокой активностью. Однако, это также приводит к повышению концентрации водорода на активных центрах и к увеличению выхода метана.

Для оценки эффективных энергий активации метанирования и выделения CO<sub>2</sub> использовали значения выхода соответствующего продукта в мольных процентах от исходного количества, введённого CO (Y, таблица 3.11), полученное при трёх разных температурах. Кривую Аррениуса строили в координатах  $\ln(Y) - 1/T$ . Значение  $E_a$  определяли по углу наклона прямой. Результаты расчетов представлены на рисунке 3.27.

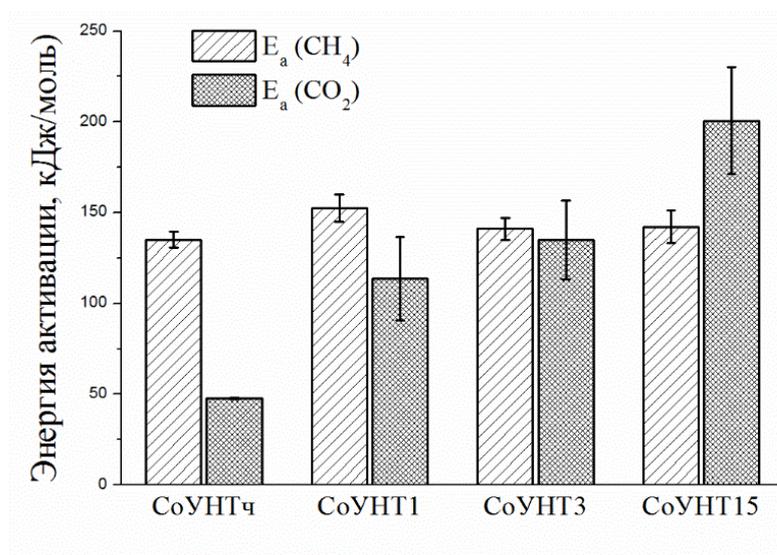


Рисунок 3.27 - результаты расчетов энергий активации процессов метанирования и образования CO<sub>2</sub> в ПФТ на системах кобальт-УНТ.

Энергия активации метанирования не зависела от структуры носителя и составляла ~135-153 кДж/моль. Полученные значения близки к литературным данным, полученным для кобальтового катализатора, нанесённого на оксид алюминия (113±17 кДж/моль [9]) и на диоксид кремния (77-158 кДж/моль, [183]) и несколько ниже, чем для катализаторов Co/C (167-183 кДж/моль, [183]). Таким образом, можно заключить, что окисление носителя и связанное с ним изменение размера частиц металла не влияет на энергию активации метанирования [182].

Процесс образования  $\text{CO}_2$  сильно зависит от структуры катализатора, тогда как скорость реакции образования метана не изменялась. Из-за того, что на кобальтовых катализаторах происходит преимущественно конверсия водяного пара (КВГ), то можно не учитывать вклад реакции Бэлла-Будуара и сделать допущение о том, что рассчитанная эффективная энергия соответствует именно этой реакции. Зависимость роста значения  $E_a$  от времени окисления носителя можно объяснить сменой механизма протекания КВГ, при использовании окисленных носителей.  $E_a$  для системы  $\text{Co/УНТ}$  составила  $\sim 48$  кДж/моль и близка к данным, полученным для широкого круга катализаторов низкотемпературного режима КВГ, в то время как остальные значения (114-201 кДж/моль) близки к результатам для высокотемпературного режима (при  $T > 230^\circ\text{C}$ ). Эти значения можно описать разными механизмами. Так, например, низкотемпературный синтез протекает, в основном, по ассоциативному механизму, и описывается моделью Ленгмюра-Хиншельвуда. Высокотемпературный синтез, в свою очередь, проходит по окислительно-восстановительному пути [184,185]. Полученные результаты можно объяснить высокой интенсивностью ПФТ в случае катализаторов на окисленных УНТ, которая может приводить к возникновению локальных перегревов и направлять процесс по окислительно-восстановительному механизму [182].

Таким образом, можно заключить, что энергия активации, а, следовательно, и механизм процесса метанирования  $\text{CO}$  не зависит от степени окисления носителя УНТ, в то время как в случае КВГ изменение структуры носителя и размера частиц металла сильно влияет на механизм реакции [182].

## Выводы

1. Установлено, что варьирование методики (использование разных прекурсоров синтеза УНТ, окисление, пост-обработка аммиаком) модификации носителей УНТ приводит к появлению различных функциональных групп и к формированию кобальтовых катализаторов с варьирующейся дисперсностью металла. Наиболее эффективным способом функционализации поверхности является окисление азотной кислотой чистых или азот-замещённых УНТ.

2. Испытания длительностью 3-4 недели в условиях, приближенных к промышленным, показали, что катализаторы на основе окисленных УНТ обладают высокой активностью и стабильностью в ПФТ. Стабильность образцов зависит от конверсии СО: высокое значение последней приводит к образованию больших количеств воды и тяжёлых продуктов, которые дезактивируют катализатор. При этом максимальная активность может быть восстановлена после одностадийной регенерации в токе водорода.

3. Методом КР-спектроскопии показано, что оптимальные условия восстановления и регенерации катализаторов 350°C и поток водорода с азотом в соотношении 1:1 позволяют сохранить структуру УНТ и избежать травления носителя водородом. На всех стадиях работы системы Со/УНТ замечено снижение содержания поверхностного кислорода в носителе, не оказывающее заметного влияния на активность и селективность образцов.

4. Разработаны методики регенерации отработанных катализаторов. Оптимальный способ регенерации включает удаление твёрдых продуктов продуванием катализатора инертным газом при 200-300°C с последующей обработкой в токе водорода при 350°C для восстановления оксидов кобальта. Показано, что такая обработка ведёт к полному восстановлению максимальной активности катализатора.

5. Сравнительный анализ систем на основе различных азот-замещённых УНТ показал, что обработка окисленных УНТ аммиаком приводит к наибольшей активности катализатора Со/УНТ в ПФТ за счёт формирования малых кристаллитов кобальта размером 3-5 нм. Использование нанотрубок, полученных пиролизом ацетонитрила, как в неокисленной, так и в окисленной форме, позволяет

добиться более высокой селективности по отношению к фракции  $C_{5+}$  до 70% ввиду формирования кристаллитов кобальта оптимального размера 7-11 нм.

6. Проведена оценка эффективных энергий активации побочных процессов ПФТ. Механизм образования метана не зависит от степени окисления УНТ, использованных в качестве носителя, в то время как в реакции конверсии водяного газа изменение степени функционализации и размера частиц металла сильно влияет на механизм реакции и энергию активации процесса.

## Список литературы

1. Fischer F., Tropsch H. Über die direkte Synthese von Erdöl-Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck. (Erste Mitteilung) // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series). – 1926. – Т. 59, № 4. – С. 830-831.
2. Stranges A.N. A History of the Fischer-Tropsch Synthesis in Germany 1926–45 // Stud. Surf. Sci. Catal. Elsevier B.V., 2007. Vol. 163. P. 1–27.
3. Zhang Q., Deng W., Wang Y. Recent advances in understanding the key catalyst factors for Fischer-Tropsch synthesis // J. Energy Chem. Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences. Elsevier B.V., 2013. Vol. 22, № 1. P. 27–38.
4. Palma V. et al. Catalysts for conversion of synthesis gas // Bioenergy Systems for the Future. Elsevier B.V., 2017. P. 217–277.
5. Lögdberg S. et al. Applied Catalysis A : General Effect of water on the space-time yield of different supported cobalt catalysts during Fischer – Tropsch synthesis. 2011. Vol. 393. P. 109–121.
6. Lapidus A.L. The Mechanism of Hydrocarbon Synthesis from CO and H<sub>2</sub> on Cobalt Catalysts. 2013. Vol. 47, № 6. P. 315–328.
7. Van Broekhoven E.H., Ponc V. Mechanism of skeletal reactions of hydrocarbon on metals // Prog. Surf. Sci. Pergamon, 1985. Vol. 19, № 4. P. 351–399.
8. Beaumont S.K. Recent developments in the application of nanomaterials to understanding molecular level processes in cobalt catalyzed Fischer – Tropsch synthesis // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 11, P. 5034–5043.
9. Vannice M.A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub> and CO mixtures over the group VIII metals. I. The specific activities and product distributions of supported metals // J. Catal. 1975. Vol. 37, № 3. P. 449–461.
10. Fu T., Li Z. Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer–Tropsch synthesis // Chem. Eng. Sci. Pergamon, 2015. Vol. 135. P. 3–20.
11. Zhang J. et al. Hydrogen production by catalytic methane decomposition: Carbon materials as catalysts or catalyst supports // Int. J. Hydrogen Energy. Pergamon, 2017. Vol. 42, № 31. P. 19755–19775.

12. Лapidус А.Л., Елисеев О.Л. Синтез углеводов из CO и H<sub>2</sub> // Успехи химии. 2008. В. 94, № 3. С. 26–30.
13. Л.С. Глебов, Г.А. Клигер Молекулярно массовое распределение продуктов синтеза Фишера-Тропша // Успехи химии. 1994. В. 63, № 2. С. 192–202.
14. Bao Z. et al. Highly active and stable Ni-based bimodal pore catalyst for dry reforming of methane // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.*, 2015. Vol. 491. P. 116–126.
15. Aldana P.A.U. et al. Catalytic CO<sub>2</sub> valorization into CH<sub>4</sub> on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy // *Catal. Today. Elsevier B.V.*, 2013. Vol. 215. P. 201–207.
16. Abdullah B., Abd Ghani N.A., Vo D.V.N. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts // *J. Clean. Prod. Elsevier B.V.*, 2017. Vol. 162. P. 170–185.
17. Laan G.P.V. Der, Beenackers A.A.C.M. Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review // *Catal. Rev. Sci.* 1999. Vol. 41, № March 2013. P. 255–318.
18. Smit E. De, Weckhuysen B.M. The renaissance of iron-based Fischer – Tropsch synthesis : on the multifaceted catalyst deactivation behavior // *Chem. Soc. Rew.* 2008. Vol. 12, P. 2758–2781.
19. Dry M.E. High quality diesel via the Fischer-Tropsch process - A review // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2002. Vol. 77, № 1. P. 43–50.
20. Espinoza R.L. et al. Low temperature Fischer–Tropsch synthesis from a Sasol perspective // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.*, 1999. Vol. 186, № 1–2. P. 13–26.
21. Soled S.L. et al. Control of metal dispersion and structure by changes in the solid-state chemistry of supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts // *Top. Catal.* 2003. Vol. 26, № 1–4. P. 101–109.
22. Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.*, 1997. Vol. 161, № 1–2. P. 59–78.
23. Iglesia E. et al. Synthesis and Catalytic Properties of Eggshell Cobalt Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis // *J. Catal. Academic Press*, 1995. Vol. 153, № 1. P. 108–122.
24. Li J. et al. Effect of alkalis on iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts:

- Alkali-FeO<sub>x</sub> interaction, reduction, and catalytic performance // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.*, 2016. Vol. 528. P. 131–141.
25. Li J. et al. Effects of alkali on iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: CO chemisorptions study // *J. Mol. Catal. A Chem. Elsevier B.V.*, 2015. Vol. 396. P. 174–180.
  26. Iranian Research and Development Center for Chemical Industries. A. et al. Iranian journal of chemistry & chemical engineering. // *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*. Iranian Research and Development Center for Chemical Industries, 2005. Vol. 24, № 3. P. 9–17.
  27. Froment G.F., Waugh K.C. All rights reserved. Dynamics of Surfaces and Reaction Kinetics in Heterogeneous // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.*, 1997. № 1. P. 175–184.
  28. Zhang X. et al. Effect of CeO<sub>2</sub> promotion on the catalytic performance of Co/ZrO<sub>2</sub> catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // *Fuel. Elsevier*, 2016. Vol. 184. P. 162–168.
  29. Wu H. et al. Effects of ZrO<sub>2</sub> promoter on physic-chemical properties and activity of Co/TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> Fischer–Tropsch catalysts // *J. Mol. Catal. A Chem. Elsevier B.V.*, 2015. Vol. 396. P. 108–119.
  30. Bao A., Liew K., Li J. Fischer-Tropsch synthesis on CaO-promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2009. Vol. 304, № 1–2. P. 47–51.
  31. Hong J. et al. Effects of zirconia promotion on the structure and performance of smaller and larger pore silica-supported cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.*, 2010. Vol. 382, № 1. P. 28–35.
  32. Phaahlamohlaka T.N. et al. A sinter resistant Co Fischer-Tropsch catalyst promoted with Ru and supported on titania encapsulated by mesoporous silica // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.*, 2018. Vol. 552. P. 129–137.
  33. Oberlin A., Endo M., Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition // *J. Cryst. Growth.* 1976. Vol. 32, № 3. P. 335–349.
  34. Reuel R. C., Bartholomew C. H. Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt // *J. Catal.* – 1984. – T. 85, № 1. – C. 7888-7901.
  35. Iglesia E. et al. Dispersion, support, and bimetallic effects in Fischer-Tropsch

- synthesis on cobalt catalysts // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994. Vol. 81, № C. P. 433–442.
36. Mehrbod M. et al. Fischer-Tropsch synthesis: Direct cobalt nitrate reduction of promoted Co/TiO<sub>2</sub> catalysts // *Fuel*. Elsevier B.V., 2019. Vol. 245. P. 488–504.
  37. Osakoo N. et al. Effect of support morphology and Pd promoter on Co/SBA-15 for Fischer–Tropsch Synthesis // *Catal. Commun.* Elsevier, 2014. Vol. 56. P. 168–173.
  38. Braunschweig T., Roessner F., Winkler H. Investigations on Hydrogen Spillover. 1995. Vol. 91, № 7. P. 1091–1095.
  39. Shariati J., Haghtalab A., Mosayebi A. Fischer–Tropsch synthesis using Co and Co-Ru bifunctional nanocatalyst supported on carbon nanotube prepared via chemical reduction method // *J. Energy Chem.* Elsevier B.V., 2019. Vol. 28. P. 9–22.
  40. Das T.K. et al. Fischer–Tropsch synthesis: characterization and catalytic properties of rhenium promoted cobalt alumina catalysts // *Fuel*. Elsevier B.V., 2003. Vol. 82, № 7. P. 805–815.
  41. den Otter J.H. et al. On the superior activity and selectivity of PtCo/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Fischer Tropsch catalysts // *J. Catal.* Academic Press, 2016. Vol. 340. P. 270–275.
  42. Van de Loosdrecht J. et al. Fischer-Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry // *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications*. Elsevier B.V., 2013. Vol. 7. 525–557 p.
  43. Nagaoka K., Takanabe K., Aika K. Modification of Co/TiO<sub>2</sub> for dry reforming of methane at 2 MPa by Pt, Ru or Ni // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier B.V., 2004. Vol. 268, № 1–2. P. 151–158.
  44. Li J. et al. Fischer–Tropsch synthesis: effect of water on the catalytic properties of a Co/SiO<sub>2</sub> catalyst // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier B.V., 2002. Vol. 236, № 1–2. P. 67–76.
  45. Serp P., Figueiredo J.L. Carbon Materials for Catalysis // *Carbon Mater. Catal.* 2008. P. 1–579.
  46. Marsh, H., Heintz, E. A., Rodríguez-Reinoso F. Introduction to Carbon Technologies. Alicante, Spain: University of Alicante, 1997. 672 p.
  47. Díaz J.A. et al. Carbon nanofibers and nanospheres-supported bimetallic (Co and Fe) catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis // *Fuel Process. Technol.* Elsevier

- V.V., 2015. Vol. 138. P. 455–462.
48. В.А. Лихолобов, В.Ф. Суровикин, Г.В. Плаксин, М.С. Цеханович, Ю.В. Суровикин О.Н.Б. Наноструктурированные углеродные материалы в катализе и адсорбции // Катализ в промышленности. 2008. P. 63–68.
  49. Coq B., Planeix J.M., Brotons V. Fullerene-based materials as new support media in heterogeneous catalysis by metals // Appl. Catal. A Gen. 1998. Vol. 173, № 2. P. 175–183.
  50. Iqbal S. et al. Fischer Tropsch synthesis using cobalt based carbon catalysts // Catal. Today. Elsevier B.V., 2016. Vol. 275. P. 35–39.
  51. С. А. Черняк, Г. Е. Селяев, Е. В. Сусллова, А. В. Егоров, К. И. Маслаков, А. Н. Харланов, С. В. Савилов, В. В. Лунин Влияние массового содержания кобальта на структуру и каталитические характеристики катализаторов Со/УНТ в процессе Фишера–Тропша // Кинетика И Катализ. 2016. В. 57, № 5. С. 645–651.
  52. Ma W.-P., Ding Y.-J., Lin L.-W. Fischer–Tropsch Synthesis over activated-carbon-supported cobalt catalysts: effect of Co loading and promoters on catalyst performance // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. Vol. 43, № 10. P. 2391–2398.
  53. Tavasoli A. et al. Cobalt supported on carbon nanotubes - A promising novel Fischer-Tropsch synthesis catalyst // Fuel Process. Technol. 2008. Vol. 89, № 5. P. 491–498.
  54. Tavasoli A. et al. Fischer–Tropsch synthesis over cobalt catalyst supported on carbon nanotubes in a slurry reactor // Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V., 2008. Vol. 345, № 2. P. 134–142.
  55. Bezemer G.L. et al. Cobalt supported on carbon nanofibers - a promising novel Fischer-Tropsch catalyst // Stud. Surf. Sci. Catal. Elsevier, 2004. Vol. 147. P. 259–264.
  56. Bezemer G.L. et al. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128, № 12. P. 3956–3964.
  57. Xiong H. et al. Correlating the preparation and performance of cobalt catalysts supported on carbon nanotubes and carbon spheres in the Fischer–Tropsch synthesis // J. Catal. Academic Press, 2011. Vol. 278, № 1. P. 26–40.

58. Karimi S. et al. Cobalt supported on Graphene – A promising novel Fischer–Tropsch synthesis catalyst // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier, 2015. Vol. 499. P. 188–196.
59. Xiong H. et al. Cobalt catalysts supported on a micro-coil carbon in Fischer–Tropsch synthesis: A comparison with CNTs and CNFs // *Catal. Today.* Elsevier, 2013. Vol. 214. P. 50–60.
60. Chen W. et al. supporting information of Effect of Confinement in Carbon Nanotubes on the Activity of Fischer–Tropsch Iron Catalyst // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier, 2008. Vol. 196. P. 9414–9419.
61. Chernyak S.A. et al. Co catalysts supported on oxidized CNTs: Evolution of structure during preparation, reduction and catalytic test in Fischer-Tropsch synthesis // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier, 2016. Vol. 523. P. 221–229.
62. Xiong H. et al. Effect of Group I alkali metal promoters on Fe/CNT catalysts in Fischer–Tropsch synthesis // *Fuel.* Elsevier, 2015. Vol. 150. P. 687–696.
63. Yan Y. et al. Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications // *Chem. Soc. Rev.* Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44, № 10. P. 3295–3346.
64. Serp P., Corrias M., Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis // *Appl. Catal. A Gen.* 2003. Vol. 253, № 2. P. 337–358.
65. Chernyak S.A. et al. New hybrid CNT-alumina supports for Co-based Fischer-Tropsch catalysts // *Fuel Process. Technol.* 2015. Vol. 140. P. 267–275.
66. Ali S. et al. Effect of the support on physicochemical properties and catalytic performance of cobalt based nano-catalysts in Fischer-Tropsch reaction // *Mater. Today Commun.* Elsevier, 2017. Vol. 10. P. 67–71.
67. Bai S. et al. Comparison of induction behavior of Co/CNT and Co/SiO<sub>2</sub> catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis // *Catal. Commun.* Elsevier B.V., 2012. Vol. 22. P. 24–27.
68. den Breejen J.P. et al. Design of supported cobalt catalysts with maximum activity for the Fischer-Tropsch synthesis // *J. Catal.* Elsevier B.V., 2010. Vol. 270, № 1. P. 146–152.
69. Т. П. Дьячкова, А.Г. Ткачев Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. Москва, 2013. 1–152 p.

70. Motchelaho M.A. et al. Effect of acid treatment on the surface of multiwalled carbon nanotubes prepared from Fe–Co supported on CaCO<sub>3</sub>: Correlation with Fischer–Tropsch catalyst activity // *J. Mol. Catal. A Chem.* Elsevier B.V., 2011. Vol. 335, № 1–2. P. 189–198.
71. Kuznetsova A. et al. Oxygen-Containing Functional Groups on Single-Wall Carbon Nanotubes : NEXAFS and Vibrational Spectroscopic Studies. 2001. № 6. 10699–10704 p.
72. Hatami B. et al. Effects of functionalization of carbon nanotubes on activity and selectivity of Co/CNT catalysts in Fischer-Tropsch synthesis // *Phys. Chem. Res.* 2018. Vol. 6, № 4. P. 795–804.
73. Pour A.N. et al. Fischer – Tropsch Synthesis over Co/CNTs Catalysts : Functionalized support and catalyst preparation effect on activity and kinetic parameters: research-article // *Ind. Eng. Chem. Res.* American Chemical Society, 2018. Vol. 57. P. 13639–13649.
74. Trépanier M. et al. Fischer – Tropsch synthesis over carbon nanotubes supported cobalt catalysts in a fixed bed reactor : Influence of acid treatment // *Fuel Process. Technol.* Elsevier B.V., 2009. Vol. 90, № 3. P. 367–374.
75. Pour A.N., Dolati F. Activation energies for chain growth propagation and termination in Fischer – Tropsch synthesis on iron catalyst as a function of catalyst particle size // *Prog. React. Kinet. Mech.* 2016. Vol. 41, № 4. P. 371–384.
76. Yu Z. et al. Role of surface oxygen in the preparation and deactivation of carbon nanofiber supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts // *Top. Catal.* 2007. Vol. 45, № 1–4. P. 69–74.
77. Fu T. et al. Influence of acid treatment on N-doped multi-walled carbon nanotube supports for Fischer – Tropsch performance on cobalt catalyst // *Fuel Process. Technol.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 122. P. 49–57.
78. Eschemann T.O. et al. Effect of support surface treatment on the synthesis, structure, and performance of Co/CNT Fischer-Tropsch catalysts // *J. Catal.* Elsevier B.V., 2015. Vol. 328. P. 130–138.
79. Liu J. et al. Crystallographic Dependence of CO Activation on Cobalt Catalysts : HCP versus FCC // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. № 0001. P. 3–6.
80. Enache D.I. et al. In Situ XRD Study of the Influence of Thermal Treatment on the

- Characteristics and the Catalytic Properties of Cobalt-Based Fischer–Tropsch Catalysts // *J. Catal. Academic Press*, 2002. Vol. 205, № 2. P. 346–353.
81. Van deelen T.W. et al. Cobalt nanocrystals on carbon nanotubes in the Fischer–Tropsch synthesis: Impact of support oxidation // *Appl. Catal. A Gen.* 2020. Vol. 593, № 19.
  82. Davari M. et al. Enhancement of activity, selectivity and stability of CNTs-supported cobalt catalyst in Fischer–Tropsch via CNTs functionalization // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 485. P. 133–142.
  83. Ewels C.P., Glerup M. Nitrogen Doping in Carbon Nanotubes // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2005. Vol. 5, № 9. P. 1345–1363.
  84. El-Sayed Y., Badosz T.J. Acetaldehyde adsorption on activated carbons // *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.* 2002. Vol. 47, № 2. P. 464–465.
  85. Stöhr B., Boehm H.P., Schlögl R. Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate // *Carbon N. Y. Pergamon*, 1991. Vol. 29, № 6. P. 707–720.
  86. Dlamini M.W. et al. Post doped nitrogen-decorated hollow carbon spheres as a support for Co Fischer–Tropsch catalysts // *Catal. Today. Elsevier*, 2019. Vol. 342. P. 99–110.
  87. Cheng Q. et al. Tuning interaction between cobalt catalysts and nitrogen dopants in carbon nanospheres to promote Fischer–Tropsch synthesis // *Appl. Catal. B Environ. Elsevier B.V.*, 2019. Vol. 248. P. 73–83.
  88. Xiong H. et al. Fischer–Tropsch synthesis: Iron-based catalysts supported on nitrogen-doped carbon nanotubes synthesized by post-doping // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 482. P. 377–386.
  89. Fu T., Li Z. Highly dispersed cobalt on N-doped carbon nanotubes with improved Fischer–Tropsch synthesis activity // *Catal. Commun. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 47. P. 54–57.
  90. Taghavi S. et al. Loading and promoter effects on the performance of nitrogen functionalized graphene nanosheets supported cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts // *Int. J. Hydrogen Energy. Pergamon*, 2019. Vol. 44, № 21. P. 10604–10615.

91. Chernyak S.A. et al. Effect of type and localization of nitrogen in graphene nanoflake support on structure and catalytic performance of Co-based Fischer-Tropsch catalysts // *Catal. Today*. Elsevier B.V., 2019. № October 2018. P. 1–10.
92. van Steen E., Claeys M. Fischer-Tropsch catalysts for the biomass-to-liquid process // *Chem. Eng. Technol.* 2008. Vol. 31, № 5. P. 655–666.
93. Tsakoumis N.E. et al. Deactivation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: A review // *Catal. Today*. Elsevier B.V., 2010. Vol. 154, № 3–4. P. 162–182.
94. Agrawal P.K., Katzer J.R., Manogue W.H. Methanation over transition metal catalysts: Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in sulfur-poisoning studies // *J. Catal.* Academic Press, 1981. Vol. 69, № 2. P. 327–344.
95. Kamble V.S. et al. Studies on the Sulfur Poisoning of Ru–RuOx/TiO<sub>2</sub> Catalyst for the Adsorption and Methanation of Carbon Monoxide // *J. Catal.* Academic Press, 1996. Vol. 158, № 2. P. 427–438.
96. Madon R.J., Seaw H. Catalysis reviews: Science and Effect of Sulfur on the Fischer-Tropsch Synthesis // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1977. Vol. 15, № 1. P. 69–106.
97. Rytter E., Holmen A. Deactivation and Regeneration of Commercial Type Fischer-Tropsch Co-Catalysts—A Mini-Review // *Catalysts*. 2015. Vol. 5, № 2. P. 478–499.
98. Moulijn J.A., Diepen A.E. Van, Kapteijn F. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? 2001. Vol. 212. P. 3–16.
99. Dry M.E. The Fischer-Tropsch process: 1950–2000 // *Catal. Today*. Elsevier, 2002. Vol. 71, № 3–4. P. 227–241.
100. de Smit E., Weckhuysen B.M. The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37, № 12. P. 2758-2764.
101. Saib A.M. et al. Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts // *Catal. Today*. 2010. Vol. 154, № 3–4. P. 271–282.
102. Tavasoli A. et al. Morphology and deactivation behaviour of Co-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer-Tropsch synthesis catalyst // *Can. J. Chem. Eng.* 2008. Vol. 86, № 6. P. 1070–1080.
103. Tavasoli A., Malek Abbaslou R.M., Dalai A.K. Deactivation behavior of

- ruthenium promoted Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in Fischer-Tropsch synthesis // *Appl. Catal. A Gen.* 2008. Vol. 346, № 1–2. P. 58–64.
104. Bartholomew C.H. Mechanisms of catalyst deactivation // *Appl. Catal. A Gen.* 2001. Vol. 212, № 1–2. P. 17–60.
105. Kliewer C.E., Soled S.L., Kiss G. Morphological transformations during Fischer-Tropsch synthesis on a titania-supported cobalt catalyst // *Catal. Today.* Elsevier B.V., 2019. Vol. 323. P. 233–256.
106. Kistamurthy D. et al. Ostwald ripening on a planar Co/SiO<sub>2</sub> catalyst exposed to model Fischer-Tropsch synthesis conditions // *J. Catal.* Academic Press, 2015. Vol. 328. P. 123–129.
107. Datye A.K. et al. Particle size distributions in heterogeneous catalysts: What do they tell us about the sintering mechanism? // *Catal. Today.* 2006. Vol. 111, № 1–2. P. 59–67.
108. Tavasoli A. et al. Effects of confinement in carbon nanotubes on the activity, selectivity, and lifetime of fischer-tropsch co/carbon nanotube catalysts // *J. Chem. Eng. Data.* 2010. Vol. 55, № 8. P. 2757–2763.
109. Karimi S. et al. Enhancement of cobalt catalyst stability in Fischer-Tropsch synthesis using graphene nanosheets as catalyst support // *Chem. Eng. Res. Des.* Elsevier B.V., 2015. Vol. 104. P. 713–722.
110. Zhao H. et al. Applied Catalysis A : General Iron oxide nanoparticles supported on pyrolytic graphene oxide as model catalysts for Fischer Tropsch synthesis // *Applied Catal. A, Gen.* Elsevier B.V., 2013. Vol. 456. P. 233–239.
111. Dalai A.K., Davis B.H. Fischer-Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 2008. Vol. 348, № 1. P. 1–15.
112. Jahangiri H. et al. A review of advanced catalyst development for Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas // *Catal. Sci. Technol.* 2014. Vol. 4, № 8. P. 2210–2229.
113. Bertole C.J., Mims C.A., Kiss G. The Effect of Water on the Cobalt-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis // *J. Catal.* Academic Press, 2002. Vol. 210, № 1. P. 84–96.
114. Kiss G. et al. Hydrothermal deactivation of silica-supported cobalt catalysts in

- Fischer-Tropsch synthesis // *J. Catal.* 2003. Vol. 217, № 1. P. 127–140.
115. Hilmen A.M., Schanke D., Holmen A. Reoxidation of supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts // *Stud. Surf. Sci. Catal. Elsevier B.V.*, 1997. Vol. 107. P. 237–242.
  116. Bezemer G.L. et al. Direct evidence of water-assisted sintering of cobalt on carbon nanofiber catalysts during simulated Fischer - Tropsch conditions revealed with in situ mossbauer spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. P. 8540–8541.
  117. Ducreux, O., Rebours, B., Lynch, J., Roy-Auberger, M., Bazin D. Microstructure of supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts // *Oil Gas Sci. Technol.* 2008. Vol. 63, № 1. P. 9–19.
  118. Agrawal P.K., Katzer J.R., Manogue W.H. Methanation over transition metal catalysts // *J. Catal.* 1981. Vol. 69. P. 327–344.
  119. Jacobs G. et al. Fischer – Tropsch synthesis : deactivation of noble metal-promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *J. Catal.* 2002. Vol. 233. P. 215–226.
  120. Moodley D.J. et al. Carbon deposition as a deactivation mechanism of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts under realistic conditions // *Appl. Catal. A Gen.* 2009. Vol. 354, № 1–2. P. 102–110.
  121. Dry M.E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000 // *Catal. Today.* 2002. Vol. 71, № 3–4. P. 227–241.
  122. Li J., Coville N.J. Effect of boron on the sulfur poisoning of Co/TiO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 2001. Vol. 208, № 1–2. P. 177–184.
  123. Curtis V. et al. The effect of sulfur on supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts // *Catal. Today. Elsevier B.V.*, 1999. Vol. 49, № 1–3. P. 33–40.
  124. Armstrong R.S. et al. Supported metal cluster compounds as precursors of Fischer-Tropsch catalysts // *Appl. Catal. Elsevier B.V.*, 1989. Vol. 47, № 2. P. 243–252.
  125. Zhou W. et al. The deactivation of Co/SiO<sub>2</sub>catalyst for Fischer-Tropsch synthesis at different ratios of H<sub>2</sub> to CO // *Fuel Process. Technol.* 2006. Vol. 87, № 7. P. 609–616.
  126. Weststrate C.J. et al. Cobalt fischer-tropsch catalyst regeneration: The crucial role of the kirkendall effect for cobalt redispersion // *Top. Catal.* 2011. Vol. 54, № 13–15. P. 811–816.
  127. Van De Loosdrecht J. et al. Providing fundamental and applied insights into

- Fischer-Tropsch Catalysis: Sasol-Eindhoven University of Technology Collaboration // ACS Catal. 2016. Vol. 6, № 6. P. 3840–3855.
128. Adrian B., Regeneration cobalt based catalyst supported carbon // АВТ. СВИДЕТЕЛЬСТВО № US 6720283 B2.– 02.08.2014.
  129. Nakhaei Pour A. et al. Deactivation studies of Co/CNTs catalyst in Fischer-Tropsch synthesis // J. Nat. Gas Sci. Eng. Elsevier B.V, 2014. Vol. 18. P. 104–111.
  130. Chernyak S.A. et al. Oxidation, defunctionalization and catalyst life cycle of carbon nanotubes: a Raman spectroscopy view // Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19. P. 2276–2285.
  131. Chernyak S.A. et al. Mechanism of thermal defunctionalization of oxidized carbon nanotubes // J. Phys. Chem. C. 2016. Vol. 120, № 31. P. 17465–17474.
  132. Arkhipova E.A. et al. Structural evolution of nitrogen-doped carbon nanotubes: From synthesis and oxidation to thermal defunctionalization // Elsevier B.V., 2017. Vol. 125. P. 20–31.
  133. Chernyak S. et al. Cobalt-based Fischer–Tropsch catalysts supported on different types of N-doped carbon nanotubes // Funct. Mater. Lett. 2020. Vol. 13, № 04. P. 2050025.
  134. Chernyak S. et al. Structural evolution, stability, deactivation and regeneration of Fischer-Tropsch cobalt-based catalysts supported on carbon nanotubes // Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V., 2020. Vol. 603, № June. P. 117741.
  135. Savilov S. V. et al. Features of the oxidation of multiwalled carbon nanotubes // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. Vol. 89, № 11. P. 1989–1996.
  136. Hu A. et al. Nanobuckling and x-ray photoelectron spectra of carbyne-rich tetrahedral carbon films deposited by femtosecond laser ablation at cryogenic temperatures // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102, № 7. P. 1–7.
  137. Perazzolo V. et al. Nitrogen and sulfur doped mesoporous carbon as metal-free electrocatalysts for the in situ production of hydrogen peroxide // Elsevier B.V., 2015. Vol. 95. P. 949–963.
  138. Zhang L. et al. Structural evolution from metal-organic framework to hybrids of nitrogen-doped porous carbon and carbon nanotubes for enhanced oxygen reduction activity // Chem. Mater. 2015. Vol. 27, № 22. P. 7610–7618.
  139. Drewniak S. et al. Studies of reduced graphene oxide and graphite oxide in the

- aspect of their possible application in gas sensors // *Sensors* (Switzerland). 2016. Vol. 16, № 1. P. 73–89.
140. Theodosiou A. et al. Applied Surface Science An XPS / UPS study of the surface / near-surface bonding in nuclear grade graphites : A comparison of monatomic and cluster depth-profiling techniques // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2019. № November. P. 144764.
  141. Vennerberg D.C. et al. Oxidation Behavior of Multiwalled Carbon Nanotubes Fluidized with Ozone // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. Vol. 6, № 3. P. 1835–1842.
  142. Chiang Y., Lin W., Chang Y. Applied Surface Science The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> oxidation // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2011. Vol. 257, № 6. P. 2401–2410.
  143. Chernyak S. et al. Stability of cobalt based Fischer-Tropsch catalyst supported on oxidized carbon nanotubes // *Funct. Mater. Lett.* 2020. Vol. 13, № 04. P. 2050021.
  144. Prieto G. et al. Cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts // *J. Catal.* Elsevier B.V., 2009. Vol. 266, № 1. P. 129–144.
  145. Akbarzadeh O. et al. Effects of cobalt loading, particle size, and calcination condition on Co/CNT catalyst performance in Fischer-Tropsch reactions // *Symmetry* (Basel). 2019. Vol. 11, № 1. P. 1–18.
  146. Storsæter S. et al. Study of the effect of water on Fischer-Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts // *J. Catal.* 2005. Vol. 231, № 2. P. 405–419.
  147. Castner D. G., Watson P. R. C.I.Y. X-ray absorption spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and analytical electron microscopy studies of cobalt catalysts. Hydrogen reduction properties // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol. 94, № 2. P. 819–828.
  148. Tavasoli A. et al. Comparing the deactivation behaviour of Co/CNT and Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano catalysts in Fischer-Tropsch synthesis // *J. Nat. Gas Chem. CAS/DICP*, 2012. Vol. 21, № 5. P. 605–613.
  149. J. P. den Breejen, P. B. Radstake, G. L. Bezemer, J. H. Bitter, V. Frøseth, A. Holmen and K.P. de J. On the Origin of the Cobalt Particle Size Effects in Fischer-Tropsch Catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. № 22. P. 7197–7203.

150. Yang J. et al. Understanding the effect of cobalt particle size on Fischer - Tropsch synthesis : surface species and mechanistic studies by SSITKA and kinetic isotope effect // *Langmuir*. 2010. Vol. 228, № 8. P. 16558–16567.
151. Yang J.-I. et al. Highly effective cobalt catalyst for wax production in Fischer–Tropsch synthesis // *Fuel*. Elsevier B.V., 2010. Vol. 89, № 1. P. 237–243.
152. Santen R.A. Van, Markvoort A.J. Catalyst nano-particle size dependence of the Fischer – Tropsch reaction // *Faraday Discuss.* 2013. P. 267–279.
153. Wolf M. et al. Size dependent stability of cobalt nanoparticles on silica under high conversion Fischer – Tropsch environment // *Faraday Discuss.* 2017. Vol. 162. P. 243–268.
154. Choudhury H.A. et al. Understanding the deactivation process of a micro fibrous entrapped cobalt catalyst in supercritical fluid Fischer-Tropsch Synthesis // *Catal. Today*. Elsevier B.V., 2019. № January. P. 0–1.
155. Sadeqzadeh M. et al. Mechanistic Modeling of Cobalt Based Catalyst Sintering in a Fixed Bed Reactor under Different Conditions of Fischer – Tropsch Synthesis // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51. P. 11955–11964.
156. Rensburg W.J. Van et al. Role of Transient Co-Subcarbonyls in Ostwald Ripening Sintering of Cobalt Supported on  $\gamma$ - Alumina Surfaces // *J. Phys. Chem. C*. 2017. Vol. 121. P. 16739–16753.
157. Tsakoumis N.E. et al. Fischer – Tropsch synthesis : An XAS/XRPD combined in situ study from catalyst activation to deactivation // *J. Catal.* Elsevier B.V., 2012. Vol. 291. P. 138–148.
158. Schulz H., Nie Z., Ousmanov F. Construction of the Fischer – Tropsch regime with cobalt catalysts // *Catal. Today*. 2002. Vol. 71. P. 351–360.
159. Hansen T.W. et al. Sintering of catalytic nanoparticles: Particle migration or ostwald ripening // *Acc. Chem. Res.* 2013. Vol. 46, № 8. P. 1720–1730.
160. Harris F. Growth and structure of supported metal catalyst particles // *Int. Mater. Rev.* 1995. Vol. 40, № 3. P. 97–115.
161. Savost'yanov A.P. et al. Deactivation of Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst in Industrially Relevant Conditions // *Catal. Letters*. Springer US, 2020. Vol. 150, № 7. P. 1932–1941.
162. Van Deelen T.W. et al. Preparation of cobalt nanocrystals supported on metal

- oxides to study particle growth in Fischer-Tropsch catalysts // *ACS Catal.* 2018. Vol. 8, № 11. P. 10581–10589.
163. Barbier A. et al. Characterization and catalytic behavior of Co/SiO<sub>2</sub> catalysts : influence of dispersion in the Fischer – Tropsch reaction. 2001. Vol. 116. P. 106–116.
164. Xiong J. et al. The formation of Co<sub>2</sub>C species in activated carbon supported cobalt-based catalysts and its impact on Fischer-Tropsch reaction // *Catal. Letters.* 2005. Vol. 102, № 3–4. P. 265–269.
165. Claeys M. et al. In situ magnetometer study on the formation and stability of cobalt carbide in Fischer – Tropsch synthesis // *J. Catal. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 318. P. 193–202.
166. Sun F. et al. Effects of cobalt carbide on Fischer – Tropsch synthesis with MnO supported Co-based catalysts // *J. Energy Chem. Elsevier B.V. and Science Press*, 2020. Vol. 42. P. 227–232.
167. Zhong L. et al. Cobalt carbide nanoprisms for direct production of lower olefins from syngas // *Nat. Publ. Gr. Nature Publishing Group*, 2016. Vol. 538, № 7623. P. 84–87.
168. Pei Y. et al. High Alcohols Synthesis via Fischer – Tropsch Reaction at Cobalt Metal/Carbide Interface // *ACS Catal.* 2015. Vol. 5. P. 3620–3624.
169. Concepción P. et al. Characterization and catalytic properties of cobalt supported on delaminated ITQ-6 and ITQ-2 zeolites for the Fischer – Tropsch synthesis reaction // *J. Catal.* 2004. Vol. 228. P. 321–332.
170. Jahangiri H., Bennett J, Mahjoubi P. Catalysis Science & Technology Fischer – Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas // *Catal. Sci. Technol.* 2014. Vol. 4. P. 2210–2249.
171. Peng X. et al. Impact of Hydrogenolysis on the Selectivity of the Fischer – Tropsch Synthesis : Diesel Fuel Production over Mesoporous Zeolite Y- Supported Cobalt Nanoparticles // *Angew. Chemie.* 2015. P. 1–5.
172. Savost'yanov A.P. et al. Deactivation of Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst in Industrially Relevant Conditions // *Catal. Letters.* Springer US, 2020. Vol. 150, № 7. P. 1932–1941.
173. Ferrari A.C., Robertson J. Origin of the 1150 cm<sup>-1</sup> Raman mode in nanocrystalline

- diamond // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2001. Vol. 63, № 12. P. 2–5.
174. Sadezky A. et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information // *Carbon* N. Y. 2005. Vol. 43, № 8. P. 1731–1742.
175. Nakamizo M., Tamai K. Raman spectra of the oxidized and polished surfaces of carbon // *Carbon* N. Y. 1984. Vol. 22, № 2. P. 197–198.
176. Praver S. et al. The Raman spectrum of nanocrystalline diamond // *Chem. Phys. Lett.* 2000. Vol. 332, № 1–2. P. 93–97.
177. Chernavskii P.A. et al. Size effects in the sequential oxidation-reduction of Co nanoparticles in the Co/SiO<sub>2</sub> catalyst // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. Vol. 87, № 8. P. 1349–1352.
178. Chernavskii P.A. et al. Formation of hollow spheres upon oxidation of supported cobalt nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112, № 26. P. 9573–9578.
179. Chernyak S.A. et al. Jellyfish-like few-layer graphene nanoflakes: Synthesis, oxidation, and hydrothermal N-doping // *Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V.*, 2018. Vol. 439. P. 371–373.
180. Editors G. et al. Physical chemistry chemical physics this paper is published as part of a PCCP themed issue on : interfacial systems chemistry : out of the vacuum , through the liquid, into the cell // *J. Phys. Chem.* 2010. Vol. 12, P. 4291–4294.
181. Dlamini M.W. et al. Post doped nitrogen-decorated hollow carbon spheres as a support for Co Fischer-Tropsch catalysts // *Catal. Today. Elsevier B.V.*, 2020. Vol. 342. P. 99–110.
182. С.А. Черняк, А.А. Бурцев, С.В. Савилов, В.В. Лунин Энергии активации образования метана и углекислого газа на кобальтовых катализаторах процесса Фишера–Тропша, нанесенных на углеродные нанотрубки // *Нефтехимия.* 2019. В. 59, № 3. С. 256–260.
183. Reuel R.C., Bartholomew C.H. Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt // *J. Catal.* 1984. Vol. 85, № 1. P. 78–88.
184. Mendes D. et al. Comparison of Nanosized Gold-Based and Copper-Based Catalysts for the Low-Temperature Water - Gas Shift Reaction // *Ind. Eng. Chem.*

- Res. 2009. P. 430–439.
185. Yu J. Hydrogen Production from Coal/Biomass Gasification // Process Saf. Environ. Vol. 14, № 4. P. 71–77.
  186. Gu X. Preparation and Characterization of N-alkyl Quaternized Activated Carbon for Perchlorate Removal from Groundwater. The Pennsylvania State University, 2011. № December. P. 72-80

## Приложения

### Приложение А

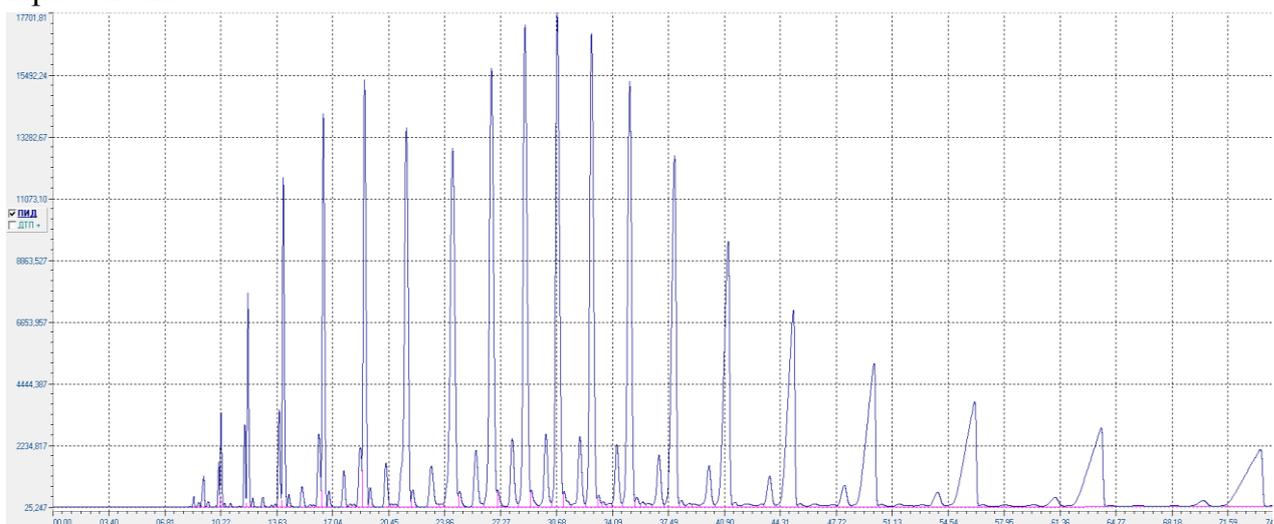


Рисунок А1-хроматограмма жидких продуктов, полученных на каталитической системе Co/УНТ



Рисунок А2-продукты, полученные в ходе ПФТ: а) жидкие б) твердые

## Приложение Б

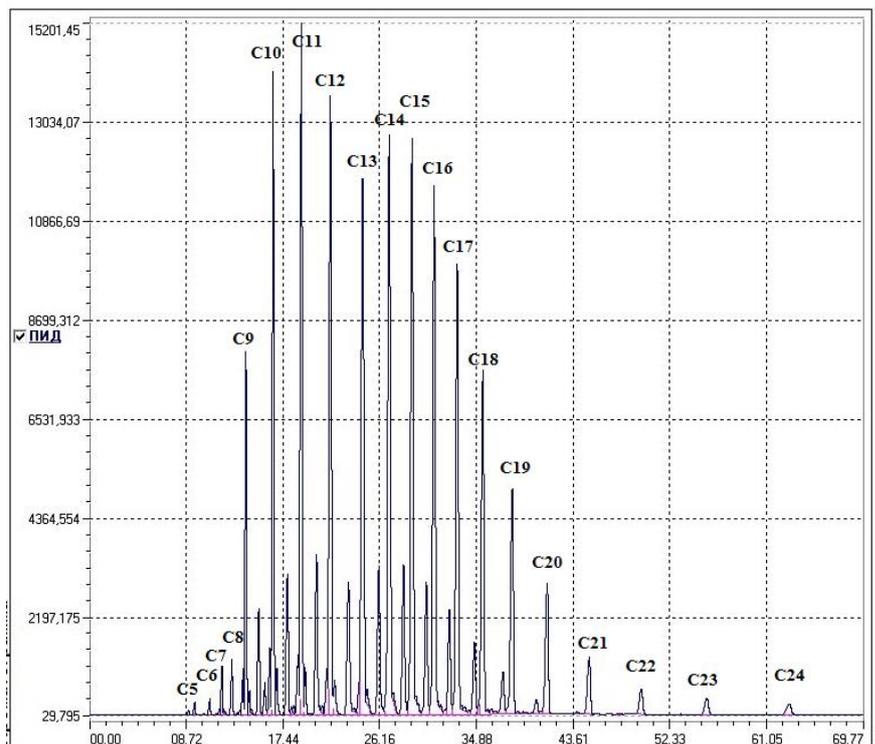


Рисунок Б1-хроматограмма жидких продуктов, полученных на катализаторе 20Co/N-УНТ

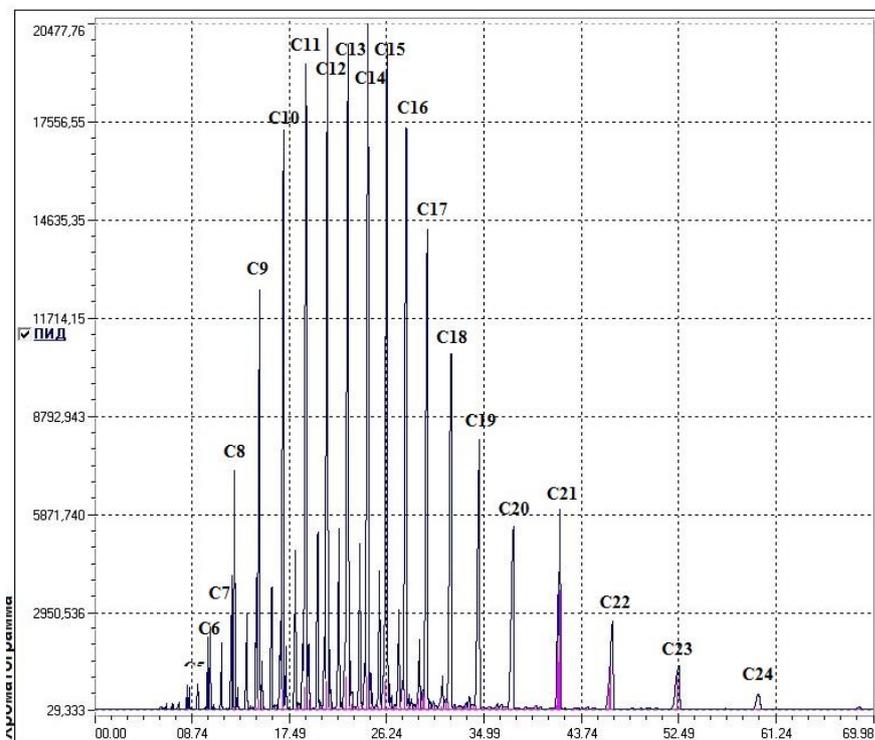


Рисунок Б2-хроматограмма жидких продуктов, полученных на катализаторе 20Co/O-N-УНТ

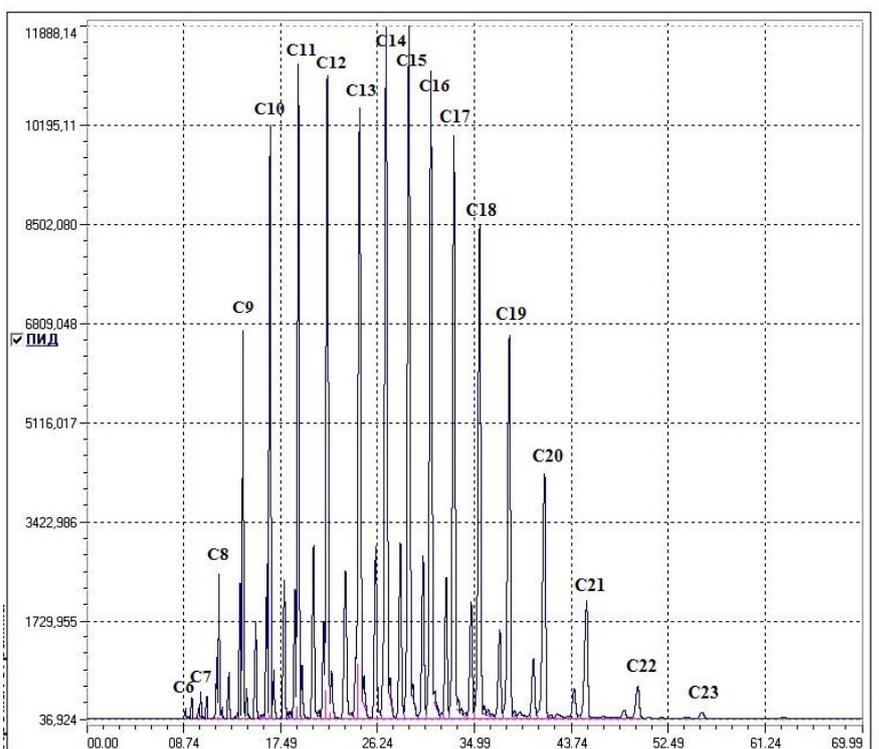


Рисунок Б3-хроматограмма жидких продуктов, полученных на катализаторе  $20\text{Co}/\text{O-N-УНТ}_{\text{пост}}$



Рисунок Б4-каталитическая установка высокого давления, на которой проводились испытания

## Приложение В

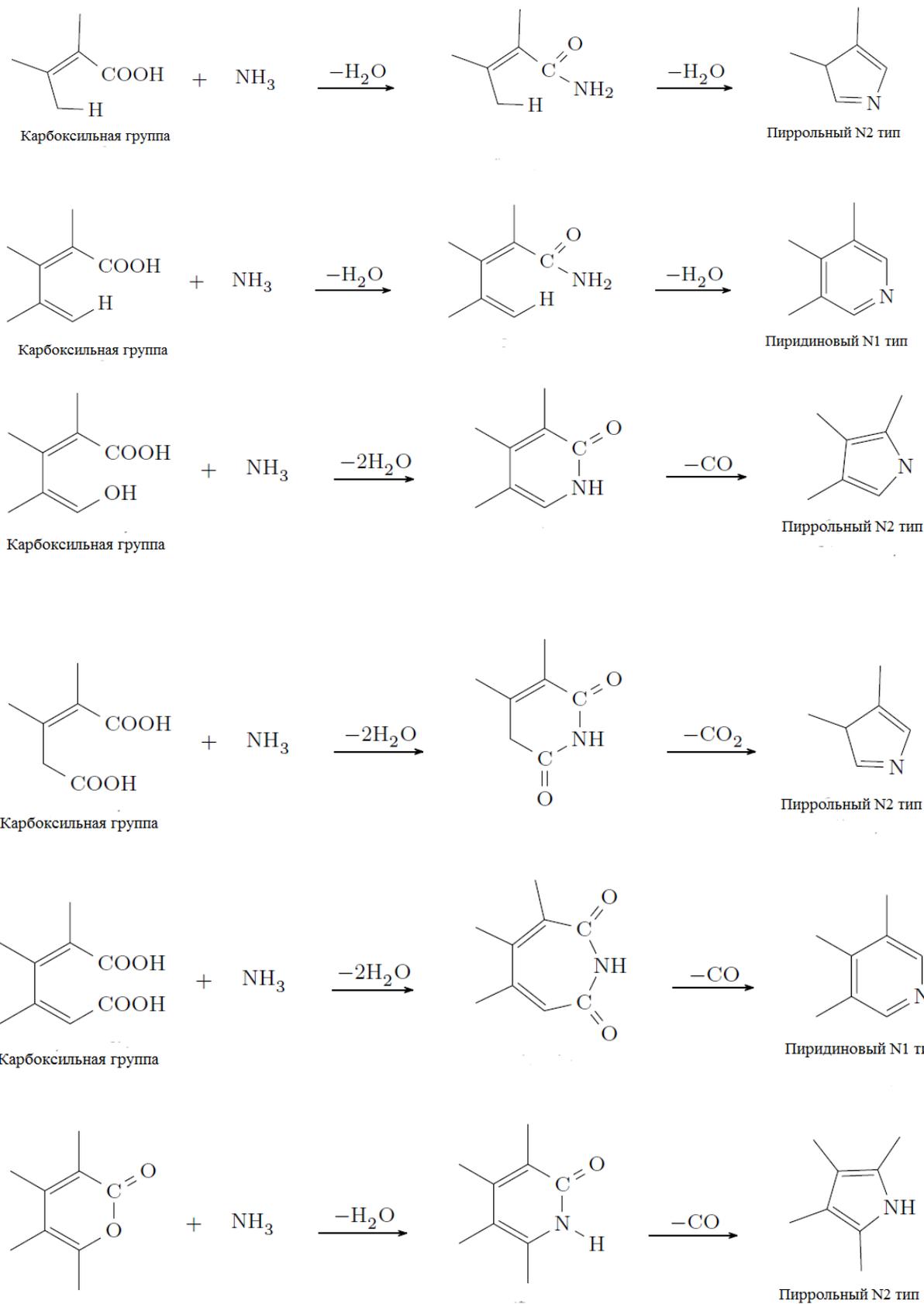


Рисунок В1- схемы образования азотных групп [186].