

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Асалиева Екатерина Юрьевна

**Кобальт-алюминий-цеолитные композиции и их
каталитические свойства в реакции Фишера–Тропша**

1.4.12. Нефтехимия

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 2023

Диссертация подготовлена в лаборатории новых химических технологий Отделения углеродных наноструктур ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» и на кафедре химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

**Научные
руководители:**

Мордкович Владимир Зальманович
доктор химических наук

Булычев Борис Михайлович
доктор химических наук, профессор

**Официальные
оппоненты:**

Лисичкин Георгий Васильевич
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет, главный научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа

Бухаркина Татьяна Владимировна
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов

Никитин Алексей Витальевич
кандидат химических наук
ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Отдел специальных материалов и технологий, старший научный сотрудник лаборатории окисления углеводородов

Защита диссертации состоится «15» декабря 2023 г. в 11 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.014.7 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, аудитория 446.

Е-mail: 7422990@mail.ru (ученый секретарь),

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.7/2577>

Автореферат разослан «14» ноября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.7,
кандидат химических наук



Н.А. Синикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Ограниченность природных запасов нефти, а также рост потребления моторных топлив, основным источником производства которых она является, наравне с постоянно ужесточающимися требованиями к чистоте и качеству таких топлив, повышают интерес к технологиям, связанным с получением углеводородов топливного ряда из альтернативных источников углеродсодержащего сырья. В литературе комплекс технологий переработки нефтяных источников сырья в синтетические жидкие углеводороды называют x-to-liquid, ХТЛ, он объединяет технологии gas-to-liquid, GTL, coal-to-liquid, CTL и biomass-to-liquid, ВТЛ, отличающиеся видом исходного сырья (газ, уголь или биомасса, соответственно). Классическая технологическая схема включает в себя 3 основных стадии: переработка углеродсодержащего сырья в смесь СО и Н₂, которую принято называть синтез-газом, который далее каталитически конвертируется в смесь углеводородов (преимущественно, восков), которая затем подвергается облагораживанию и доработке до товарной продукции. Один из способов технологического решения второй стадии — синтез Фишера–Тропша (СФТ).

Состав смеси углеводородов, образующихся в СФТ, зависит как от состава и свойств катализатора, так и от условий синтеза. Наиболее активными и селективными считаются катализаторы на основе кобальта. Такие катализаторы эксплуатируются в достаточно узком диапазоне температур и давлений, следовательно, большое значение в проведении процесса играет точный контроль температуры синтеза: неравномерное распределение температуры в каталитическом слое и локальные перегревы приводят к смещению реакции в сторону образования метана, снижая селективность образования целевого продукта и увеличивая скорость деактивации катализатора. С другой стороны, высокая активность кобальтовых катализаторов приводит к существенному тепловыделению и контроль температуры синтеза становится возможным только при эффективном отводе образующегося тепла реакции. Именно поэтому в современных работах все больше внимания уделяется вопросам повышения теплопроводности носителя. Однако, стоит отметить, что отвод выделяющегося тепла осуществляется не только по теплопроводящему скелету носителя, но также за счет уноса продуктами реакции при формировании благоприятных условий для массопереноса, важную роль в котором играет пористая система.

Сочетание в катализаторе кобальтсодержащих центров, активных в синтезе углеводородов, и кислотных центров цеолита, активных во вторичных превращениях образовавшихся углеводородов, обеспечивает снижение среднего молекулярного веса продуктов синтеза, интенсифицируя массоперенос в каталитическом слое. Получаемая

синтетическая нефть (смесь углеводородов, характеризующихся температурой кипения не выше 450°C) не требует облагораживания, в отличие от восков, что приводит к сокращению технологической цепочки, упрощению технологии и, как следствие, экономическим преимуществам. Таким образом, совершенствование процесса переработки синтез-газа не представляется возможным без создания новых каталитических систем, объединяющих в себе и достаточную теплопроводность и присутствие кислотных активных центров, обеспечивающих условия для массопереноса, что, в свою очередь, требует глубокого изучения и установления процессов, протекающих на их поверхности.

Целью работы является создание новых эффективных каталитических систем кобальт-алюминий-цеолит, а также выявление связей между каталитической активностью и селективностью катализатора с одной стороны и физико-химическими свойствами активных центров с другой.

В рамках работы были поставлены **следующие задачи:**

- синтезировать гранулированные композитные катализаторы системы кобальт-алюминий-цеолит, отличающиеся типом используемого цеолита и способом введения активного кобальтсодержащего компонента
- изучить структуру и физико-химические свойства таких композитов
- провести каталитические испытания приготовленных катализаторов в синтезе углеводородов C₅₊ из CO и H₂
- провести анализ углеводородов C₅₊, полученных в присутствии кобальт-алюминий-цеолитных композитов
- обосновать роль цеолита и металлического алюминия (теплопроводящей добавки) и их необходимость в составе таких катализаторов
- установить взаимосвязи между структурными особенностями, физико-химическими свойствами и каталитическими характеристиками полученных композитов
- выбрать и обосновать композиты, наиболее перспективные для промышленного применения

Объект и предмет исследования

Объектом исследования являются гранулированные композитные кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша, неотъемлемыми компонентами которых являются металлический алюминий и цеолит. Было приготовлено 3 серии гранулированных композитных кобальтовых катализаторов, которые отличались способом введения активного компонента, содержащего кобальт, на стадии приготовления композита. В рамках одной серии катализаторы отличались типом использованного цеолита (Beta, Mor, Y или ZSM-5).

Предмет исследования — определение закономерностей протекания каталитических процессов в зависимости от составов и физико-химических свойств композитов.

Методология и методы исследования

Методики приготовления композитов были разработаны на основе технологических приемов, описанных в патентах, но с учетом и в зависимости от способа введения кобальтсодержащего компонента для каждой серии катализаторов. Каталитические испытания полученных композитов проводили в стационарных реакторах лабораторной установки СФТ. Анализ исходных газов и состава газообразных и жидких продуктов реакции проводили методами газо-адсорбционной и газо-жидкостной хроматографии. Некоторые исходные компоненты, а также носители и катализаторы, полученные на их основе, охарактеризованы физико-химическими методами оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбцией азота, гелиевой пикнометрией, влагоемкостью, определением прочности на раздавливание, термопрограммируемым восстановлением, термопрограммируемой десорбцией аммиака, термическим анализом, квадрупольной масс-спектрометрией, рентгенофазовым анализом, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, рентгеновской спектроскопией поглощения, рентгеновской томографией, измерением теплопроводности.

Научная новизна:

Разработаны новые методики приготовления композитов кобальт-алюминий-цеолит, отличающихся типом используемого цеолита и/или способом введения активного компонента. Впервые проведено сравнительное исследование систем кобальт-алюминий-цеолит, активных в синтезе Фишера–Тропша, и содержащих металлический алюминий, цеолиты различных типов (Beta, Y, Mor, ZSM-5) и отличающихся способом введения кобальтсодержащего компонента. Впервые комплексно изучены фазовый состав, структура, физико-химические и каталитические свойства таких композитов. Показана их эффективность в синтезе углеводородов C_{5+} из CO и H_2 . Установлены взаимосвязи между структурой и каталитическими свойствами кобальт-алюминий-цеолитных систем.

Теоретическая и практическая значимость

Впервые установлен диапазон термической устойчивости композитных кобальт-алюминий-цеолитных систем в условиях активации катализатора и последующего синтеза Фишера–Тропша. Показано и обосновано формирование в катализаторах сквозных транспортных пор, обеспечивающих эффективный массообмен и высокую производительность композита.

Полученные в настоящей работе результаты получили применение на практике и были использованы при разработке в лаборатории, а также постановке фабричного производства промышленных катализаторов синтеза Фишера–Тропша (собственность ООО ИНФРА).

Положения, выносимые на защиту:

- Каталитические свойства кобальт-алюминий-цеолитных композитов определяются формированием кластеров кобальтсодержащей фазы оптимального размера;
- Цеолит в составе полученных катализаторов является их неотъемлемой частью и оказывает влияние на состав образующихся углеводородов C_{5+} ;
- Сквозные транспортные поры, формирующиеся при приготовлении композитов, обеспечивают транспорт жидкостей, образующихся в процессе СФТ;
- Катализаторы, содержащие, цеолит Beta, по совокупности физико-химических характеристик и данных, полученных во время каталитических испытаний, наиболее перспективны для промышленной реализации

Личный вклад автора. Автором самостоятельно выполнены подбор и систематический анализ литературных данных по теме синтеза Фишера–Тропша. Автор лично выполнял приготовление носителей и катализаторов на их основе, отличающихся типом цеолита и/или способом введения активного компонента. Также было самостоятельно проведено большинство исследований приготовленных каталитических систем различными физико-химическими методами, проведен синтез Фишера–Тропша в лабораторном реакторе, газообразные и жидкие продукты синтеза были анализированы хроматографически, а также проведены обработка, анализ и интерпретация полученных данных. Научные руководители помогли в формулировании темы, постановке исследовательских задач, анализе полученных результатов и их обобщении, а также формулировании выводов. Автор готовил материалы к публикации в научных журналах и представлении результатов на различных конференциях, в том числе с международным участием. В работах, опубликованных в соавторстве, основополагающий вклад принадлежит Асалиевой Е.Ю.

Публикации. По основным полученным результатам диссертационной работы опубликовано 10 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальностям 1.4.12. Нефтехимия и 1.4.1. Неорганическая химия, 2 патента РФ на изобретение и тезисы 10 докладов, представленных на международных и российских конференциях.

Апробация работы. Наиболее значимые результаты работы были представлены на Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, 2011); IV Всероссийской

конференции по химической технологии с международным участием «ХТ'12» (Москва, 2012); The 10th Natural Gas Conversion Symposium (Doha, Qatar, 2013); The 17th International Zeolite Conference (Moscow, 2013); II Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014); 7-ой Всероссийской цеолитной конференции с международным участием «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Звенигород, 2015); 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII (Казань, 2015); III Российском конгрессе по катализу (Нижний Новгород, 2017); 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level” (Москва, 2018); International Conference «Synchrotron Radiation Techniques for Catalysts and Functional Materials» (Новосибирск, 2022).

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 151 странице машинописного текста, содержит 46 таблиц и 32 рисунка. Приложение содержит 16 таблиц. Библиографический список содержит 251 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены научная новизна и практическая значимость результатов исследования.

Обзор литературы посвящен основным сведениям о получении смеси углеводородов из CO и H₂ по методу Фишера–Тропша, свойствам кобальтовых катализаторов и носителей катализаторов указанного процесса, а также в нем приведены возможные механизмы реакций превращения углеводородов, протекающих как на кобальтсодержащих активных центрах, так и на кислотных активных центрах. Сформулированы цели и поставлены задачи работы.

Экспериментальная часть описывает методики получения каталитических систем кобальт-алюминий-цеолит, физико-химические методы их исследования, проведение каталитических испытаний и анализ состава образующихся углеводородов. Приведено описание методов и приборов, используемых в данной работе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Приготовление композитных катализаторов

Для исследования свойств кобальт-алюминий-цеолитных композитов было приготовлено 3 серии катализаторов (FT-12, FT-14, FT-17), которые отличались способом введения кобальтсодержащего компонента. Образцы каждой из серий отличались типом использованного цеолита (Beta, Mordenite, Y или ZSM-5), также для каждой серии были приготовлены катализаторы сравнения, не содержащие цеолит (но содержащие металлический алюминий). Для серии FT-12 было приготовлено 2 дополнительных катализатора сравнения — FT-12-X, который не содержал ни цеолит, ни теплопроводящую добавку (металлический алюминий), и FT-12-XB, который содержал цеолит Beta, но не содержал теплопроводящую добавку. Состав пасты для формования композитов, а также состав полученных композитных катализаторов приведены в Табл. 1.

При приготовлении серии катализаторов FT-12 на стадии приготовления композита в пасту методом влажного смешения вводили высокодисперсный скелетный кобальт в качестве компонента, активного в синтезе Фишера–Тропша. Далее паста подвергалась экструзии, сушке и прокаливанию. Для того, чтобы ввести в пасту 20 мас.% мелкодисперсного порошка скелетного кобальта, пришлось снизить содержание цеолита с 30 мас.% (для серий FT-14 и FT-17) до 10 мас.%. Содержание теплопроводящей добавки (мелкодисперсного порошка алюминия) и связующего (бемита) оставили без изменений, чтобы не нарушить методику приготовления катализаторов.

При приготовлении серии катализаторов FT-14 активный компонент вводили методом двукратной пропитки гранулированного композита водным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. После каждой пропитки полупродукт нагревали в токе воздуха до 250 °С и выдерживали в течение 1 ч до разложения нитрата кобальта до смеси оксидов.

При приготовлении серии катализаторов FT-17 порошковый катализатор состава 53%Co/цеолит, полученный четырехкратной пропиткой порошка цеолита (Beta, Mordenite, Y или ZSM-5) водным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, вводили на стадии приготовления композита в пасту, которую затем подвергали грануляции, сушке и прокаливанию. После каждой пропитки цеолит нагревали в токе воздуха до 250 °С и выдерживали в течение 1 ч до разложения нитрата кобальта до смеси оксидов. Поскольку методика приготовления катализаторов этой серии предполагает нанесение кобальтсодержащего компонента непосредственно на порошок цеолита (что является невыполнимым для катализатора, не содержащего цеолит), катализатор сравнения (FT-14-17-0) был использован тот же, что и для катализаторов серии FT-14.

Таблица 1. Состав пасты для экструзии и соответствующий состав полученных композитных катализаторов

Образец	Тип цеолита	Источник кобальта	Способ введения кобальта	Состав порошков для приготовления пасты, мас. %					Состав катализатора, мас. %			
				Скелетный Co	Al метал.	AlOOH	Цеолит	53%Co/цеолит	Кобальт	Al метал.	Цеолит	Al ₂ O ₃
FT-12-0	—	Скелетный Co	Введение в состав пасты для получения композита на стадии смешения порошков	20	50	30	0	0	21	52	0	27
FT-12-X	—				0	80	0		23	0	0	77
FT-12-XB	Beta				0	70	10		22	0	11	67
FT-12-B	Beta				21	51	10		18			
FT-12-M	Mor											
FT-12-Y	Y											
FT-12-Z	ZSM-5											
FT-14-17-0	—	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Пропитка гранул готового композита	0	50	50	0	21	43	0	36	
FT-14-B	Beta											
FT-14-M	Mor											
FT-14-Y	Y											
FT-14-Z	ZSM-5		20	41	25	14						
FT-17-B	Beta											
FT-17-M	Mor											
FT-17-Y	Y											
FT-17-Z	ZSM-5	Предварительная пропитка порошка цеолита	50	20	0	30	17	51	14	18		

Физико-химические исследования композитов

Исследование пористой системы композитов

Пористая система оказывает непосредственное влияние на массоперенос реагирующих веществ и продуктов реакции и может определять каталитическую активность системы, а также селективность протекания реакции. Размер пор и удельная поверхность композита определяют формирование частиц нанесенного металла определенного размера. Для протекания синтеза Фишера–Тропша благоприятно наличие в пористой системе композита мезо- и макропор, которые обеспечивают оптимальные условия для транспорта и массообмена внутри гранулы. Наличие микропор нейтрально влияет на каталитические свойства катализатора, а в некоторых случаях может быть неблагоприятно, поскольку микропоры могут содержать активный металл, который может блокироваться тяжелыми углеводородами, образующимися во время синтеза. Таким образом, часть металла исключается из синтеза, что негативно сказывается на активности композита.

Пористая система является важной характеристикой композита: наличие развитой сообщающейся системы пор облегчает массоперенос и уменьшает влияние диффузионных ограничений. В Табл. 2 приведены данные, характеризующие пористую систему композитов. Для серии 14 и бесцеолитного катализатора FT-14-17-0 были исследованы экструдированные и прокаленные композиты, не пропитанные кобальтсодержащим компонентом. Влияние нанесения $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ методом пропитки гранул готового композита для серии FT-14 на удельную поверхность и объем пор было исследовано для одного катализатора, а именно — содержащего цеолит типа Beta. В таблице композит после пропитки обозначен как FT-14-Vcat.

Таблица 2. Характеристики пористой системы композитов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Общий объем пор*, см ³ /г	Доля макропор, %
FT-12-0	65	0,76	72
FT-12-X	241	0,54	57
FT-12-XB	270	0,53	66
FT-12-B	111	0,73	73
FT-12-M	91	0,66	74
FT-12-Y	135	0,72	72
FT-12-Z	104	0,59	65
FT-14-17-0	159	0,49	47
FT-14-B	230	0,70	67
FT-14-Bcat	155	0,48	89
FT-14-M	169	0,68	68
FT-14-Y	298	0,89	60
FT-14-Z	158	0,72	68
FT-17-B	115	0,56	67
FT-17-M	102	0,57	67
FT-17-Y	141	0,73	73
FT-17-Z	100	0,45	61

*в публикации **Асалиева Е.Ю.**, Синева Л.В., Жукова Е.А., Мордкович В.З., Булычев Б.М. Фазовый состав, физико-химические и каталитические свойства кобальт-алюминий-цеолитных систем // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2015. – № 10. – С. 2371-2376 показатель был назван «объем макропор»

Удельная поверхность композита обеспечивается каждым из его компонентов, который вносит свой вклад в зависимости от содержания и собственной удельной поверхности. Композиты, содержащие цеолит типа Y, характеризовались наибольшими значениями удельной поверхности в каждой серии, что хорошо согласуется с тем фактом, что цеолит Y характеризуется максимальным значением показателя. Способ приготовления катализатора также оказывает влияние на формирование поверхности катализатора, так, катализаторы серии 14 характеризовались наибольшими значениями удельной поверхности (на примере катализатора, содержащего цеолит Beta), серии 17 — средними значениями, а серии 12 — наименьшими значениями удельной поверхности.

Общий доступный объем пор зависел как от типа использованного цеолита, так и от способа приготовления композита. Объем макропор является важной характеристикой композита, поскольку влияет на тепло- и массоперенос внутри гранулы катализатора. Исследованные цеолитсодержащие катализаторы характеризовались долей макропор не ниже 60% от общего доступного объема пор.

Особенности, выявленные при исследовании композитов, содержащих цеолит Beta

В этом разделе приведены данные по исследованию катализаторов FT-12-B, FT-14-B и FT-17-B, содержащих цеолит Beta и отличающихся способом введения кобальтсодержащего компонента, которые характеризовались наиболее интересными и

перспективными каталитическими данными. Используемые методы исследования намного более чувствительны к способу введения кобальтсодержащего компонента, чем к типу цеолита. Следовательно, приведенные данные можно считать типичными для каждой серии композитов FT-12, FT-14 и FT-17, отличающихся типом используемого цеолита.

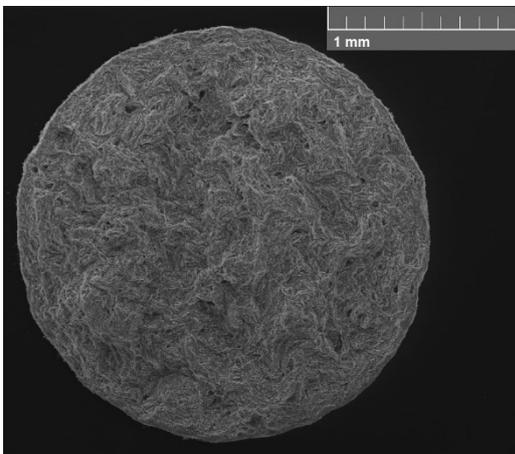


Рис. 1. Электронная микрофотография скола торца гранулы композита FT-14-B

Микрофотография скола торца гранулы композита FT-14-B до нанесения кобальтсодержащего компонента методом пропитки, которую можно принять как типичную для композитов, содержащих цеолит Beta (рис. 1), демонстрирует хорошо развитую пористую систему гранулы, а также наличие развитой поверхности. Металлический алюминий в составе композита определяет специфическую текстуру поверхности, а также формирует непрерывный теплопроводящий каркас. Также на микрофотографии отчетливо различимы мезопоры и крупные транспортные макропоры, распределенные по объему гранулы.

При исследовании поверхности катализаторов мы наблюдаем различную локализацию частиц кобальтсодержащей фазы в зависимости от способа его введения в состав катализатора. Приведенные на рис. 2 микрофотографии указывают на то, что исследованные композиты обладают развитой пористостью. На микрофотографиях хорошо различимы мезопоры, а также непрерывная теплопроводящая сеть микроскопического масштаба, образованная чешуйками металлического алюминия. На поверхности образца FT-12-B (рис. 2а) между чешуйками металлического алюминия (обозначен как Al) заметна крупная частица скелетного кобальта (обозначен как Co-Ra), а также более мелкие частицы цеолита (обозначен как HB). Поверхность образца FT-14-B (рис. 2б) состоит из параллельных чешуек металлического алюминия, между и вокруг которых расположены частицы цеолита. При этом вся поверхность гранул, полученных пропиткой, покрыта частицами оксида кобальта (обозначен как Co/(HB+Al)), придающими фотографии матовый оттенок. На микрофотографии образца FT-17-B (рис. 2в) чешуйки металлического алюминия более блестящие, хорошо видны частицы порошкового катализатора 53%Co/HB, расположенные между слоями алюминия.

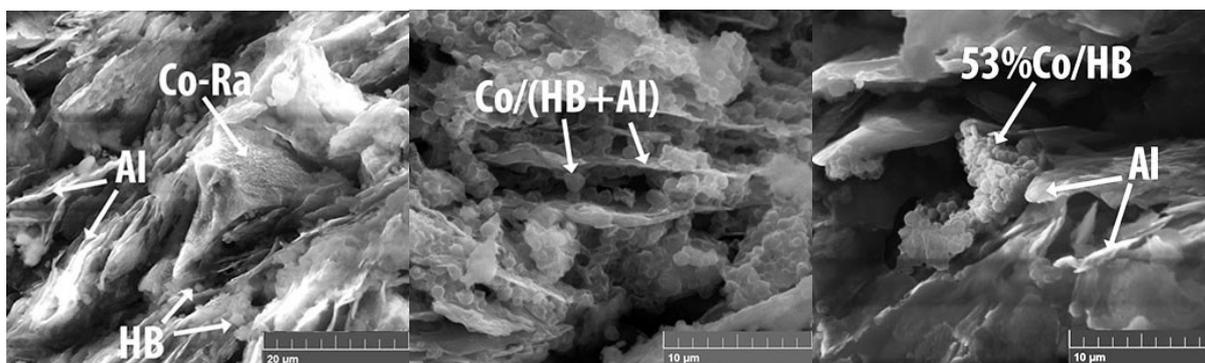


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности композитов FT 12 В (а), FT 14 В (б) и FT 17 В (в)

Микрофотография поверхности композита FT-14-В после проведения

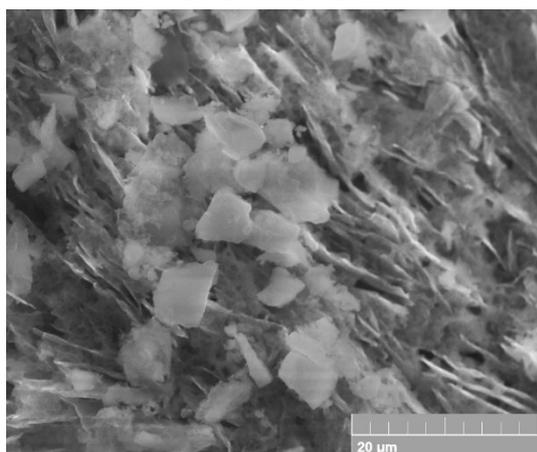


Рис. 3. Электронная микрофотография поверхности композита FT-14-В после проведения каталитических испытаний

каталитических испытаний, которая типична для всех исследованных образцов (рис. 3), демонстрирует, что теплопроводящая сеть, состоящая из чешуек металлического алюминия, не разрушается. На поверхности катализатора видны небольшие количества светлых угловатых частиц тяжелых углеводородов (восков). Незначительное количество восков на поверхности изучаемых систем практически не влияет на работу катализатора.

На рис. 4 приведена микрофотография участка поверхности катализатора FT-14-В и результаты его картирования по основным элементам, выполненного при помощи приставки EDS. Композит FT-14-В представляет наибольший интерес для исследования данным методом, поскольку нанесенный методом пропитки кобальтсодержащий компонент распределяется наиболее равномерно по поверхности сформованного композита. Полученные данные свидетельствуют о том, что крупная частица в центре изображения — это чешуйка металлического алюминия. Также атомы алюминия входят в состав бемита и цеолита, что объясняет распределение компонента в низких концентрациях практически по всему полю поверхности. Карта распределения кремния, который входит в

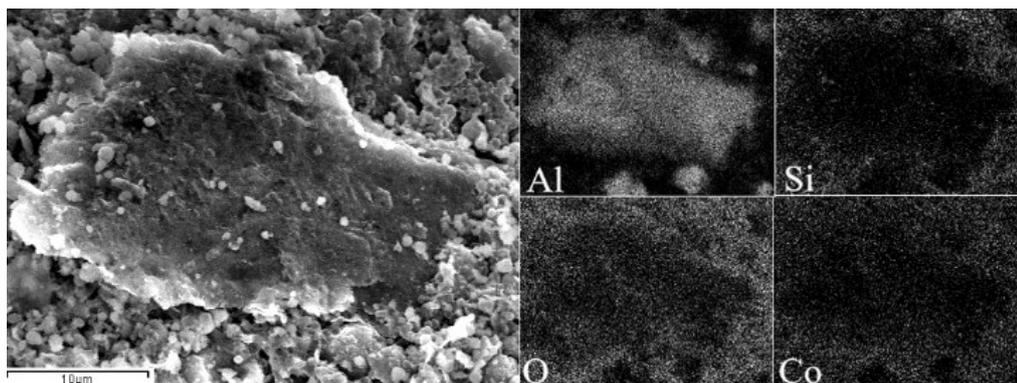


Рис. 4. Электронная микрофотографии поверхности композита FT 14 В и ее картирование по основным элементам

состав только цеолита, свидетельствует о том, что частицы цеолита локализованы в основном вокруг частицы алюминия и лишь малая их часть размещена непосредственно на ее плоскости. Атомы кислорода распределены достаточно равномерно, однако их локализация не отображает существенной информации, поскольку этот элемент входит в состав цеолита, бемита, оксидов кобальта и оксидной пленки на поверхности чешуйки металлического алюминия. Распределение кобальта свидетельствует о том, что каталитически активная фаза распределена по поверхности носителя достаточно однородно, однако непосредственно на самой частице алюминия можно заметить небольшой минимум плотности распределения (не столь значительный, как в случае с атомами кремния).

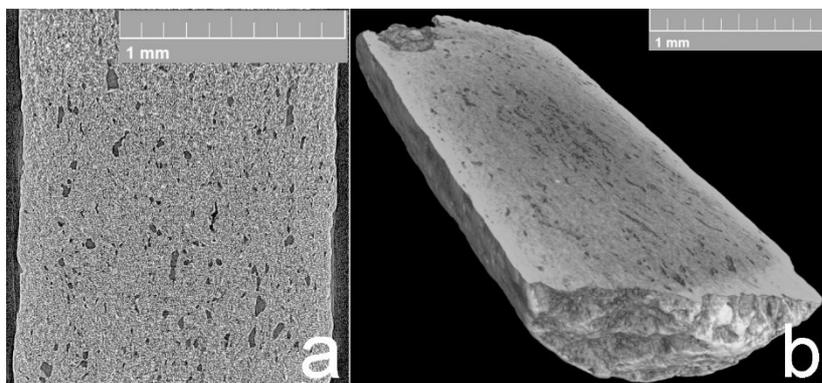


Рис. 5. Томографические изображения внутренней поверхности композита FT-14-B

Срезы гранулы композита FT-14-B, полученные методом рентгеновской томографии (рис. 5), подтверждают высказанное ранее предположение о том, что катализатор обладает развитой сквозной по всем

направлениям пористостью. Наличие крупных макропор и каналов, как вдоль, так и поперек гранулы, обеспечивает эффективные транспортные свойства в условиях проведения СФТ.

Микрофотографии, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 6) позволяют оценить размеры кристаллитов кобальтсодержащей фазы. На рис. 6а мы наблюдаем край крупной частицы кобальта скелетной поликристаллической

структуры (композит FT-12-B), обладающей развитой внутренней поверхностью. На микрофотографии отчетливо видно, что в краевой области этой частицы отдельные кристаллиты оксидов кобальта размером не более 12 нм выходят на ее поверхность. Композит FT-14-B (рис. 6б), полученный классическим методом пропитки, характеризуется средним размером кристаллитов оксидов кобальта (8–11 нм). Композит FT-17-B (рис. 6в) имеет наименьший размер кристаллитов оксидов кобальта (6–9 нм).

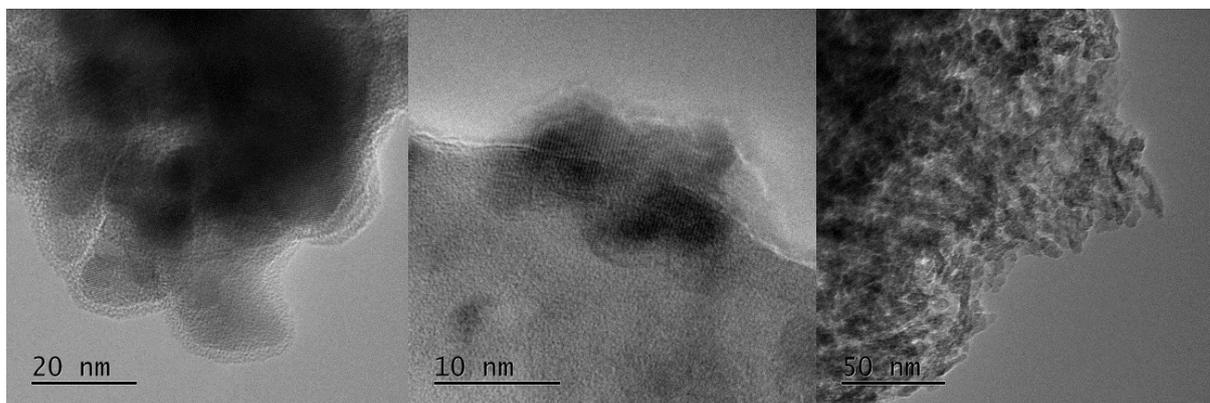


Рис. 6. Электронные микрофотографии кристаллитов оксидов кобальта в композитах FT 12 В (а), FT 14 В (б) и FT 17 В (в)

Кобальтсодержащие фазы изученных катализаторов различимы в виде кристаллитов. Отчетливо видны различия в их размере, который зависит от способа введения кобальтсодержащего компонента, однако, для всех композитов происходит формирование кристаллитов оксидов кобальта оптимального размера (6–12 нм) для проведения синтеза Фишера–Тропша.

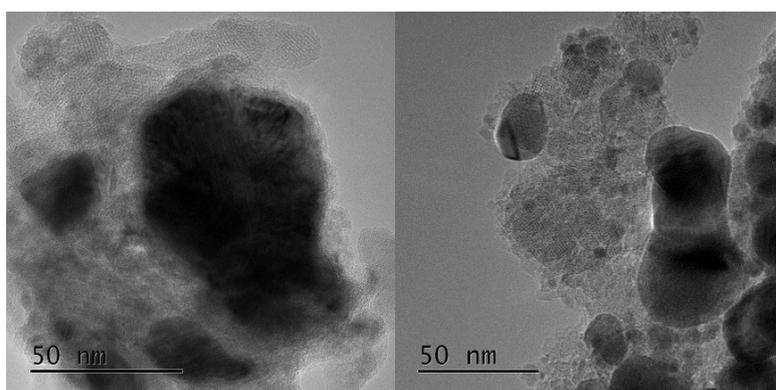


Рис. 7. Электронные микрофотографии кристаллитов оксидов кобальта композита FT 14 В после проведения каталитических испытаний в течение 50 (а) и 2000 (б) ч

оксидов кобальта до 20 нм (рис. 7а), что можно объяснить формированием стабильной поверхности катализатора во время его активации и разработки, поскольку более длительный каталитический синтез в течение 2000 ч не приводит к дальнейшему изменению размера кристаллитов (рис. 7б).

На примере композита FT-14-B рассмотрено влияние проведения каталитического испытания на размер кристаллитов оксидов кобальта. Показано, что после каталитического испытания в течение 50 часов наблюдается укрупнение кристаллитов

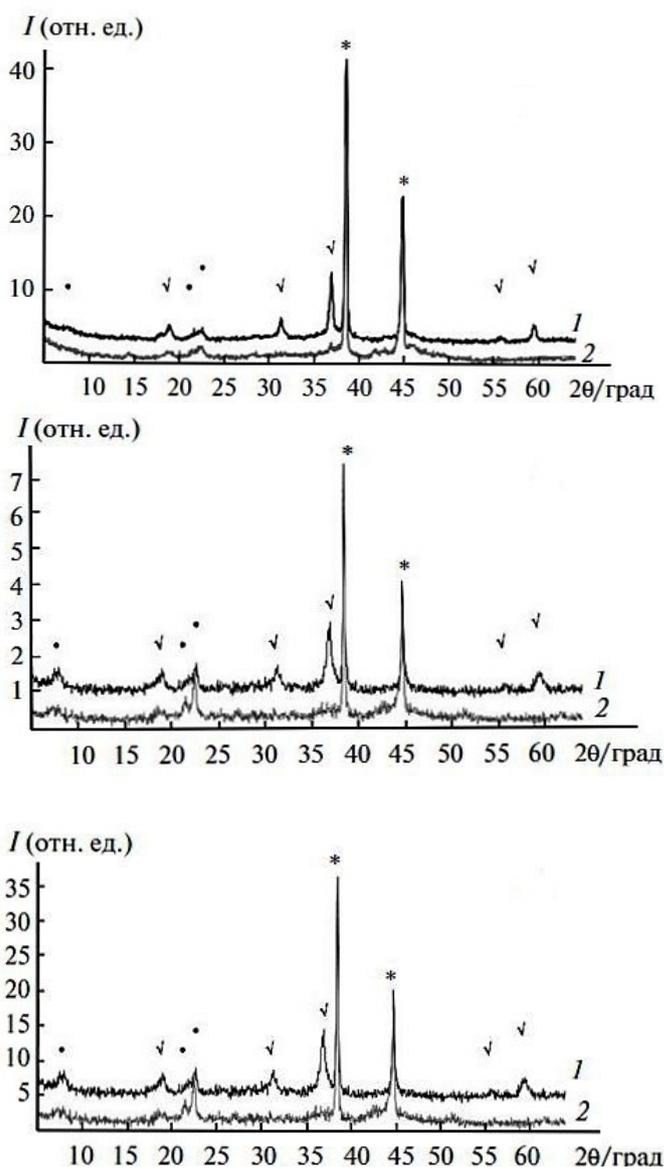


Рис. 8. Дифрактограммы композитов FT 12 В (а), FT 14 В (б) и FT 17 В (в)

Из данных рентгенофазового анализа исходных образцов катализаторов (рис. 8) следует, что алюминий присутствует в них в виде металла, цеолитный компонент — в виде цеолита Beta, кобальт — в виде кристаллической шпинелеподобной структуры Co_3O_4 (или смеси оксидов). Рефлексы соответствуют Al (*), Co_3O_4 , $CoAl_2O_4$ или Co_2AlO_4 (✓) и цеолиту Beta (•). Отсутствие на рентгенограммах отражений металлической фазы кобальта может быть объяснено экранированием поверхности металла достаточно толстой пленкой оксида кобальта, что особенно характерно для образца FT-12-B, полученного с применением скелетного кобальта.

Какие-либо новые фазы в процессе приготовления катализаторов не образуются. В то же время после каталитических испытаний, проведенных в условиях синтеза

Фишера–Тропша, катализаторы уже не содержат кристаллической шпинелеподобной структуры Co_3O_4 (рис. 3.8), которая, вероятно, переходит в плохо окристаллизованную смесь оксидов.

На рис. 9 представлен результат термического анализа образца FT-14-B, который типичен для всех остальных композитов. На кривой ТГ до проведения каталитических испытаний (рис. 9а), наблюдаются эффекты, связанные с изменением массы образца. Первый из них обусловлен потерей воды, что подтверждается данными, полученными в ходе анализа выделившихся газов, второй — окислением металлического алюминия. На кривой ДСК узкий эндотермический пик при 620–660°C относится к плавлению металлического алюминия, экзотермические пики при 500–620 и 800–1000°C соответствуют окислению алюминия. Легко доступные плохо защищенные частицы

алюминия начинают окисляться до плавления основной массы. Затем происходит их плавление, которое сопровождается изменением формы металла в шарообразную, резким уменьшением площади поверхности и, как следствие, снижением скорости окисления алюминия. Но при повышении температуры окисление продолжается, заканчиваясь образованием оксида алюминия.

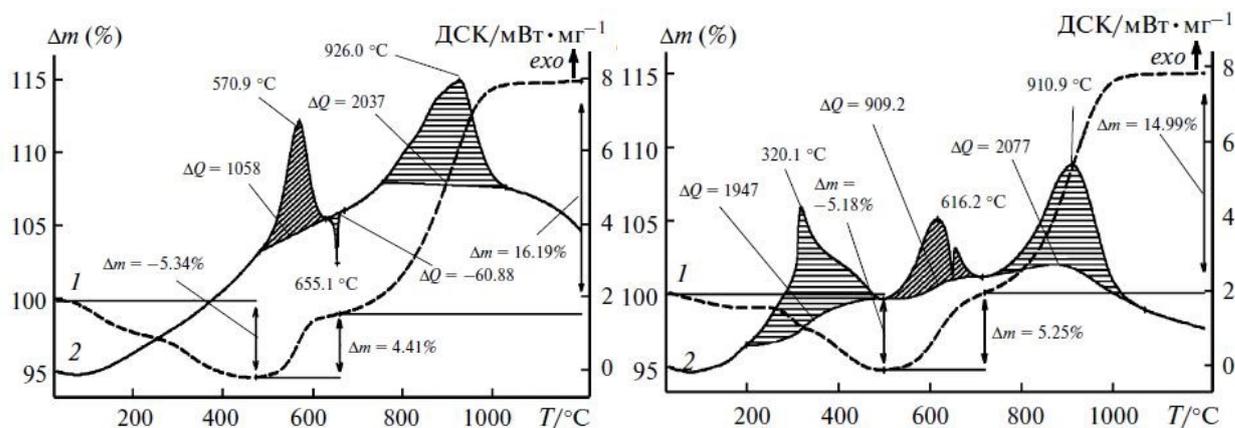


Рис. 9. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) для образца FT 14 В, зарегистрированные до (а) и после (б) каталитических экспериментов; величины ΔQ указаны в Дж/г

Доказательство того, что процесс окисления алюминия начинается уже при достижении температуры 500°C , которая существенно ниже температуры его плавления (660°C), имеет важное практическое значение и позволяет определить диапазон термической устойчивости композитов в условиях синтеза Фишера–Тропша, поскольку окисление металлического алюминия приводит к полному разрушению катализатора. Верхний предел термической устойчивости катализаторов, содержащих металлический алюминий в качестве теплопроводящей добавки, составляет 500°C . При превышении этой температуры начинается постепенное окисление теплопроводящей добавки, что приводит к ее необратимому плавлению при достижении 620°C .

Каталитические свойства композитов и состав образующихся углеводородов C_{5+}

Разработка катализатора при фиксированной низкой объемной скорости подачи синтез-газа (1000 ч^{-1}) и постепенном повышении температуры синтеза является необходимой и обязательной процедурой при ведении синтеза Фишера–Тропша. В это время на поверхности катализатора формируются и стабилизируются активные кобальтсодержащие центры. Каждый катализатор при фиксированной объемной скорости синтез-газа (1000 ч^{-1}) характеризуется некой максимально возможной производительностью по жидким углеводородам (целевому продукту) при достижении некоторой температуры, называемой оптимальной температурой синтеза. Дальнейшее

повышение температуры приводит к снижению производительности в связи с более интенсивным протеканием побочных реакций.

Однако, промышленную значимость имеет синтез при более высоких скоростях подачи синтез-газа и оптимальной температуре. Для сопоставительного сравнения композитов серии FT-12 выбрали объемную скорость синтез-газа 3000 ч^{-1} , поскольку катализаторы сравнения FT-12-X и FT-12-XB, не содержавшие теплопроводящей добавки, не выдерживали более высоких нагрузок по синтез-газу. Для остальных катализаторов объемную скорость повышали до 5000 ч^{-1} . В табл. 3 приведены основные каталитические характеристики композитов, полученные при оптимальных температурах в условиях синтеза при 3000 и 5000 ч^{-1} , которые позволяют сравнить катализаторы серии между собой.

Таблица 3. Основные каталитические характеристики композитов серии FT-12 в синтезе при $3000/5000 \text{ ч}^{-1}$

Образец	$T_{\text{опт}}, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ кг/м}^3/\text{ч}$	$K_{\text{CO}}, \%$	$S_{\text{C}_{5+}}, \%$	$S_{\text{CH}_4}, \%$	$S_{\text{C}_2-\text{C}_4}, \%$	$S_{\text{CO}_2}, \%$
FT-12-0	249/255	182/256	68/62	50/46	29/31	15/18	6/5
FT-12-X	231/–	134/–	68/–	37/–	33/–	20/–	9/–
FT-12-XB	242/–	101/–	49/–	39/–	28/–	25/–	9/–
FT-12-B	234/240	226/290	77/69	56/48	17/23	25/29	2/2
FT-12-M	238/244	183/179	74/48	47/42	28/30	20/25	5/3
FT-12-Y	243/249	187/259	73/60	49/48	27/27	20/21	5/3
FT-12-Z	231/237	243/248	75/50	62/56	20/22	15/20	3/2

Из приведенных выше данных можно сделать следующие выводы. Тип цеолита в составе композита влияет на основные каталитические характеристики катализатора. Наиболее перспективным является композит FT-12-B, содержащий цеолит типа Beta. Высокие показатели конверсии во всем диапазоне объемных скоростей вместе с достаточно высокой селективностью образования целевого продукта обеспечивают высокие показатели производительности. При этом катализатор характеризуется наименьшей селективностью образования главного побочного продукта — метана и низкой активностью в реакции образования CO_2 , что компенсирует достаточно интенсивное образование газообразных углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$.

В табл. 4 приведены составы продуктов, образовавшихся в присутствии композитов, содержащих скелетный кобальт, при 3000 и 5000 ч^{-1} . Показано, что введение цеолитов разных типов оказывало влияние на состав образующихся углеводородов в большей или меньшей степени, при этом состав продукта в меньшей степени зависел от объемной скорости подачи синтез-газа. Таким образом, можно сделать вывод, что групповой и фракционный состав образующихся углеводородов C_{5+} зависят от типа цеолита в составе катализатора, а значит, применяя различные цеолиты, можно добиться образования смеси углеводородов необходимого состава.

Таблица 4. Состав образующихся углеводородов C₅₊ в синтезе при 3000/5000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	Групповой состав, мас.%			Фракционный состав, мас.%			α
		Н-парафины	Изопарафины	Олефины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	
FT-12-0	249/255	80/73	10/10	10/17	55/60	36/34	9/6	0,80/0,78
FT-12-X	231/-	78/-	14/-	8/-	59/-	32/-	9/-	0,81/-
FT-12-XB	242/-	27/-	32/-	41/-	81/-	19/-	0/-	0,69/-
FT-12-B	234/240	42/44	23/19	35/37	76/80	23/19	1/1	0,73/0,72
FT-12-M	238/244	53/49	17/15	30/36	81/80	17/18	2/2	0,72/0,72
FT-12-Y	243/249	61/57	15/10	24/33	71/74	26/23	3/3	0,76/0,75
FT-12-Z	231/237	31/30	26/24	43/46	85/85	13/14	2/1	0,76/0,76

В табл. 6 приведены основные каталитические характеристики композитов серии FT-14, полученные при оптимальных температурах в условиях синтеза при 3000 и 5000 ч⁻¹.

Таблица 6. Основные каталитические характеристики композитов серии FT-14 в синтезе при 3000/5000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	Π, кг/м ³ /ч	K _{CO} , %	S _{C₅₊} , %	S _{CH₄} , %	S _{C₂-C₄} , %	S _{CO₂} , %
FT-14-17-0	244/-	141/-	52/-	52/-	28/-	17/-	3/
FT-14-B	234/240	263/347	76/62	68/65	18/20	12/14	2/1
FT-14-M	239/245	243/333	76/71	62/55	22/26	14/16	3/3
FT-14-Y	244/244	230/249	85/69	50/41	24/28	21/27	5/4
FT-14-Z	231/240	226/298	80/71	55/48	25/30	15/18	5/5

Из приведенных выше данных можно сделать следующие выводы. Композит FT-14-B характеризовался максимальной селективностью образования углеводородов C₅₊, что в паре с достаточно высокой конверсией CO обеспечило наибольшие значения производительности. Преимуществом данного катализатора также является минимальная селективность образования метана, CO₂ и газообразных углеводородов C₂-C₄. Остальные образцы также показали достаточно высокую производительность в синтезе Фишера-Тропша.

В табл. 7 приведены составы продуктов, образовавшихся в присутствии композитов серии FT-14 при 3000 и 5000 ч⁻¹. Показано, что групповой и фракционный состав углеводородов, образующихся в синтезе Фишера-Тропша зависит от типа цеолита. Стоит отметить, что закономерности, полученные в присутствии образцов 12 серии, не наблюдались в присутствии образцов 14 серии. Таким образом, можно сделать вывод о том, что способ введения активного металла также оказывает конкурирующее влияние на состав образующихся углеводородов.

Таблица 7. Состав образующихся углеводородов C₅₊ в синтезе при 3000/5000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	Групповой состав, мас.%			Фракционный состав, мас.%			α
		Н-парафины	Изопарафины	Олефины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	
FT-14-17-0	244/-	85/-	11/-	4/-	51/-	38/-	11/-	0,82/-
FT-14-B	234/240	38/36	30/28	32/36	79/78	21/22	0/0	0,69/0,67
FT-14-M	239/245	71/65	16/13	13/22	62/71	32/26	6/3	0,79/0,75
FT-14-Y	244/244	71/55	12/15	17/30	67/74	29/24	4/2	0,77/0,75
FT-14-Z	231/240	61/49	22/21	17/30	66/72	27/24	7/4	0,79/0,78

В табл. 8 приведены основные каталитические характеристики композитов серии FT-17, полученные при оптимальных температурах в условиях синтеза при 3000 и 5000 ч⁻¹. Наиболее перспективным является катализатор FT-17B: высокие значения конверсии во всем диапазоне объемных скоростей в совокупности с максимальной селективностью образования углеводородов C₅₊ обеспечивают наивысшие показатели производительности по целевому продукту. При этом катализатор проявляет низкую активность в побочных реакциях — образовании метана, углеводородов C₂-C₄ и CO₂.

Таблица 8. Основные каталитические характеристики композитов серии FT-17 в синтезе при 3000/5000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	П, кг/м ³ /ч	K _{CO} , %	S _{C₅₊} , %	S _{CH₄} , %	S _{C₂-C₄} , %	S _{CO₂} , %
FT-14-17-0	244/-	141/-	52/-	52/-	28/-	17/-	3/-
FT-17-B	241/253	225/249	68/58	64/49	21/29	14/19	1/3
FT-17-M	246/252	117/168	50/42	43/45	33/31	22/22	2/2
FT-17-Y	246/252	184/196	65/45	54/49	27/29	16/20	3/2
FT-17-Z	244/250	155/210	61/53	47/45	30/31	21/22	2/2

В табл. 9 приведены составы продуктов, образовавшихся в присутствии композитов серии FT-17 при 3000 и 5000 ч⁻¹. Групповой и фракционный состав углеводородов, образующихся в синтезе Фишера-Тропша зависит от типа цеолита. Как уже упоминалось выше, способ введения активного металла также оказывает влияние на состав образующихся углеводородов.

Таблица 9. Состав образующихся углеводородов C₅₊ в синтезе при 3000/5000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	Групповой состав, мас.%			Фракционный состав, мас.%			α
		Н-парафины	Изопарафины	Олефины	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	
FT-14-17-0	244/-	85/-	11/-	4/-	51/-	38/-	11/-	0,82/-
FT-17-B	241/253	46/48	21/19	33/33	80/80	20/20	0/0	0,72/0,68
FT-17-M	246/252	70/56	18/20	12/24	62/75	32/22	6/3	0,75/0,71
FT-17-Y	246/252	60/50	15/11	25/39	72/71	25/26	3/3	0,75/0,76
FT-17-Z	244/250	42/34	32/26	26/40	74/86	22/12	4/2	0,75/0,70

Сравнение композитов, содержащих цеолит Beta и отличающихся способом введения кобальтсодержащего компонента

Поскольку цель работы состоит в изучении влияния типа цеолита и способа введения кобальта на поведение катализатора в синтезе Фишера–Тропша и состав образующихся продуктов, на основании полученных каталитических данных были выбраны композиты, содержащие цеолит типа Beta (FT-12-B, FT-14-B и FT-17-B), как наиболее перспективные. В табл. 10 приведены основные каталитические характеристики композитов, содержащих цеолит Beta, полученные при оптимальных температурах в условиях синтеза при 3000 и 5000 ч⁻¹.

Таблица 10. Основные каталитические характеристики композитов, содержащих цеолит Beta при 3000/5000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	П, кг/м ³ /ч	K _{CO} , %	S _{C₅₊} , %	S _{CH₄} , %	S _{C₂-C₄} , %	S _{CO₂} , %
FT-12-B	234/240	226/290	77/69	56/48	17/23	25/29	2/2
FT-14-B	234/240	263/347	76/62	68/65	18/20	12/14	2/1
FT-17-B	241/253	225/249	68/58	64/49	21/29	14/19	1/3

Очевидно, что катализатор FT-14-B, полученный традиционным методом пропитки композита кобальтсодержащим компонентом, является наиболее селективным и производительным в образовании целевого продукта. Подтверждается предположение о том, что не только тип цеолита, но и способ его введения в состав катализатора влияет на его основные каталитические характеристики.

В табл. 11 приведены составы продуктов, образовавшихся в присутствии композитов, содержащих цеолит Beta, при 3000 и 5000 ч⁻¹. Рассмотрим влияние способа введения активного металла на состав образующихся углеводородов C₅₊. Так, доля n-парафинов была максимальной в присутствии композита FT-17-B и минимальной в присутствии композита FT-14-B. В присутствии композитов FT-12-B и FT-14-B образовывалось максимальное количество олефинов, а в присутствии композита FT-17-B — минимальное. При этом композит FT-14-B характеризовался максимальным содержанием разветвленных углеводородов, а катализаторы FT-12-B и FT-17-B характеризовались минимальным содержанием изопарафинов.

Фракционный состав образующихся углеводородов мало зависел от способа введения активного компонента в состав катализатора. Однако при этом вероятность роста цепи зависела от способа приготовления катализатора: так, композит FT-12-B характеризовался максимальным значением этого показателя, а образец FT-14-B характеризовался минимальной вероятностью роста цепи.

Таблица 11. Состав образующихся углеводородов C₅₊ при 3000/5000 ч⁻¹

Образец	T _{опт} , °C	Групповой состав, мас.%			Фракционный состав, мас.%			α
		Н-парафины	Изопарафины	Олефины	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	
FT-12-B	234/240	42/44	23/19	35/37	76/80	23/19	1/1	0,73/0,72
FT-14-B	234/240	38/36	30/28	32/36	79/78	21/22	0/0	0,69/0,67
FT-17-B	241/253	46/48	21/19	33/33	80/80	20/20	0/0	0,72/0,68

Таким образом, можно сделать вывод о том, что способ введения кобальта в состав катализатора оказывает преимущественное влияние на групповой состав образующихся углеводородов C₅₊, в то время как фракционный состав практически не меняется.

Основные результаты и выводы

1. Впервые проведено комплексное исследование фазового состава, структуры, физико-химических и каталитических свойств кобальт-алюминий-цеолитных композитов и показана их каталитическая эффективность в синтезе Фишера–Тропша.
2. Разработаны методики получения таких композитов, различающихся типом цеолита и способом введения в носитель активного компонента, содержащего кобальт.
3. Установлена взаимосвязь между структурой и каталитическими свойствами кобальт-алюминий-цеолитных композитов. При этом показано, что свойства таких систем определяются высокой кислотностью носителя, содержащего цеолитный и алюмооксидный компоненты, а также оптимальным размером кластеров кобальтсодержащей фазы, который составляет 6–12 нм.
4. Показано, что большое значение для обеспечения практически важных каталитических свойств композитов имеет формирование в объеме катализатора эффективной протяженной теплопроводящей сети, образованной частицами металлического алюминия.
5. Установлен верхний предел термической устойчивости композитов в условиях синтеза, который составляет 500°C, и изучено влияние свойств исходных компонентов на процессы плавления и окисления кобальт-алюминий-цеолитных систем.
6. Впервые прямым наблюдением обнаружено формирование в системах сквозных транспортных пор и показана их определяющая роль в транспорте жидкостей, образующихся в процессе протекающих реакций.
7. Установлено, что катализаторы, содержащие цеолит Beta, по совокупности физико-химических и каталитических свойств наиболее перспективны в составе кобальт-алюминий-цеолитных композитов для промышленной реализации (при промышленно значимых условиях 3000 ч⁻¹ конверсия CO составляет 68–78%, селективность образования углеводородов C₅₊ составляет 56–68%).

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, Web of Science, RSCI, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальностям

1.4.12. Нефтехимия (химические науки) и 1.4.1. Неорганическая химия:

1. Asalieva E., Gryaznov K., Kulchakovskaya E., Ermolaev I., Sineva L., Mordkovich V. Fischer–Tropsch synthesis on cobalt-based catalysts with different thermally conductive additives // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V. 505. – P. 260–266. **Impact Factor: 5.706 (Web of Science, 2021), SJR Q1 (2021), 50%**.
2. Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Синева Л.В., Мордкович В.З. Влияние способа введения кобальта в композитный цеолитсодержащий катализатор на состав продуктов синтеза Фишера–Тропша // *Нефтехимия*. – 2015. – Т. 55. – № 1. – С. 48–53. **Импакт-фактор РИНЦ: 1,380.** // Перевод: Kulchakovskaya E.V., Asalieva E.Yu., Gryaznov K.O., Sineva L.V., Mordkovich V.Z. Effect of the mode of introduction of cobalt into a composite zeolite catalyst on the product composition of Fischer–Tropsch synthesis // *Petroleum Chemistry*. – 2015. – V. 55. – № 1. – P. 45–50. **Impact Factor: 1.029 (Web of Science, 2021), SJR Q3 (2021), 60%**.
3. Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Роль цеолита в синтезе Фишера–Тропша на кобальт-цеолитных катализаторах // *Успехи химии*. – 2015. – Т. 84. – № 11. – С.1176-1189. **Импакт-фактор РИНЦ: 5,302.** // Перевод: Sineva L.V., Asalieva E.Yu., Mordkovich V.Z. The role of zeolite in the Fischer–Tropsch synthesis over cobalt-zeolite catalysts // *Russian Chemical Reviews*. – 2015. – V. 84. – № 11. – P. 1176–1189. **Impact Factor: 6.926 (Web of Science, 2021), SJR Q1 (2021), 50%**.
4. Асалиева Е.Ю., Синева Л.В., Жукова Е.А., Мордкович В.З., Булычев Б.М. Фазовый состав, физико-химические и каталитические свойства кобальт-алюминий-цеолитных систем // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2015. – Т. 10. – С. 2371–2376. **Импакт-фактор РИНЦ: 1,502.** // Перевод: Asalieva E.Yu., Sineva L.V., Zhukova E.A., Mordkovich V.Z., Bulychev B.M. Phase composition, physicochemical and catalytic properties of cobalt-aluminum-zeolite systems // *Russian Chemical Bulletin*. – 2015. – Vol. 64. – № 10. – P. 2371–2376. **Impact Factor: 1.222 (Web of Science, 2021), SJR Q3 (2021), 80%**.
5. Asalieva E., Sineva L., Sinichkina S., Solomonik I., Gryaznov K., Pushina E., Kulchakovskaya E., Gorshkov A., Kulnitskiy B., Ovsyannikov D., Zholudev S., Mordkovich V. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer–Tropsch

- synthesis catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2020. – V. 601. – P. 117639. **Impact Factor: 5.706 (Web of Science, 2021), SJR Q1 (2021), 50%**.
6. **Асалиева Е.Ю.**, Кульчаковская Е.В., Синева Л.В., Мордкович В.З. Влияние цеолита на синтез Фишера–Тропша в присутствии катализатора на основе скелетного кобальта // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60. – № 1. – С. 76–82. **Импакт-фактор РИНЦ: 1,380.** // Перевод: Asalieva E.Yu., Kul'chakovskaya E.V., Sineva L.V., Mordkovich V.Z. Effect of zeolite on Fischer–Tropsch synthesis in the presence of a catalyst based on skeletal cobalt // *Petroleum Chemistry*. – 2020 – V. 60 – № 1 – P. 69–74. **Impact Factor: 1.029 (Web of Science, 2021), SJR Q3 (2021), 80%**.
 7. Грязнов К.О., Синева Л.В., **Асалиева Е.Ю.**, Мордкович В.З. Комплексное сравнение высокопроизводительных кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша, содержащих теплопроводящие скелеты разных типов // *Катализ в промышленности*. – 2022. – Т. 22. – № 4. – С. 6–21. **Импакт-фактор РИНЦ: 0,559.** Перевод: Gryaznov K.O., Sineva L.V., **Asalieva E.Yu.**, Mordkovich V.Z. Comprehensive comparison of high-performance Fischer–Tropsch synthesis cobalt catalysts containing different types of heat-conducting frames // *Catalysis in Industry*. – 2023. – V. 15. – P. 21–35. **Impact Factor: 0.867 (Scopus, 2021), SJR Q4 (2021), 50%**.
 8. Горшков А.С., Синева Л.В., Грязнов К.О., **Асалиева Е.Ю.**, Мордкович В.З. Особенности дезактивации и регенерации цеолитсодержащего кобальтового катализатора в реакторе синтеза Фишера–Тропша // *Катализ в промышленности*. – 2022. – Т. 22. – № 6. – С. 16–29. **Импакт-фактор РИНЦ: 0,559.** Перевод: Gorshkov A.S., Sineva L.V., Gryaznov K.O., **Asalieva E.Yu.**, Mordkovich V.Z. Deactivation and regeneration of a zeolite-containing cobalt catalyst in a Fischer–Tropsch synthesis reactor // *Catalysis in Industry*. – 2023. – V. 15. – P. 152–164. **Impact Factor: 0.867 (Scopus, 2021), SJR Q4 (2021), 50%**.
 9. Mordkovich V., Gryaznov K., Sineva L., **Asalieva E.**, Gorshkov A., Mitberg E. Influence of pre-carburization on performance of industrial cobalt-based pelletized Fischer–Tropsch catalyst // *Catalysts*. – 2023. – V. 13. – № 8. – P. 1188 (17 p.) **Impact Factor: 4.148 (Scopus, 2021), SJR Q2 (2022), 50%**.
 10. **Асалиева Е.Ю.**, Синева Л.В., Мордкович В.З. Кобальт-цеолитные катализаторы синтеза Фишера–Тропша, содержащие металлический алюминий различных типов // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 2023. – Т. 66. – № 10. – С. 44–51. **Импакт-фактор РИНЦ: 0,997.** Asalieva E.Yu., Sineva L.V., Mordkovich V.Z. Cobalt-zeolite Fischer–Tropsch catalysts with different types of aluminum metal powder //

ChemChemTech. – 2023. – V. 66. – № 10. – P. 44–51. **Impact Factor: 0.592 (Scopus, 2021), SJR Q3 (2022), 80%.**

Патенты:

1. **Хатькова Е.Ю.** (Асалиева Е.Ю.) Катализатор для прямого получения синтетической нефти, обогащенной изопарафинами и способ его получения / Синева Л.В., Мордкович В.З., **Хатькова Е.Ю.**, Ермолаев И.С. // Патент РФ №2524217. – Номер заявки 2012133739/04. – Дата регистрации 07.08.2012. – Дата публикации 27.07.2014
2. **Асалиева Е.Ю.** Катализатор для синтеза Фишера–Тропша и способ получения этого катализатора / Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В, **Асалиева Е.Ю.**, Грязнов К.О., Синичкина С.Г. // Патент РФ №2685437. – Номер заявки 2017118372. – Дата регистрации 26.05.2017. – Дата публикации 18.04.2019

Благодарности

Автор выражает искреннюю признательность и глубокую благодарность своим научным руководителям д.х.н. Мордковичу Владимиру Зальмановичу и д.х.н., профессору Булычеву Борису Михайловичу за предоставление актуальной и интересной темы исследований, постоянную помощь и поддержку, а также внимание и чуткость в работе. Автор отдельно благодарит д.х.н. Синеву Л.В. за ежедневное внимание и обучение. Автор выражает особую благодарность сотрудникам лаборатории новых химических технологий Отделения углеродных наноструктур ФГБНУ ТИСНУМ к.т.н. Грязнову К.О., к.х.н. Соломонику И.Г., к.х.н. Пушиной Е.А. за помощь в выполнении некоторых физико-химических исследований, обсуждении и интерпретации полученных результатов. Также благодарит сотрудников других отделов Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов за помощь в проведении ряда физико-химических измерений, а именно Кульницкого Б.А., Жолудева С.И., Овсянникова Д.А. За помощь в организации, обсуждении результатов и проведении исследования методом EXAFS автор выражает глубокую благодарность сотруднику Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований к.х.н. Зубавичус Я.Н., методом РФЭС — сотруднику Московского института стали и сплавов Скрылевой Е.А., методом рентгеновской томографии — сотрудникам Балтийского федерального университета им. И. Канта к.ф.-м.н. Снегиреву А.А. и Нариковичу А.С.