На правах рукописи

Кунгурова Ольга Анатольевна

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТ-АЛЮМИНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША С ДОБАВКАМИ ФОСФАТ-АНИОНОВ И ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИЛИ РУТЕНИЯ

02.00.04 – Физическая химия

02.00.01 – Неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Научные руководители: доктор химических наук, доцент
Хасин Александр Александрович,
доктор химических наук, профессор
Водянкина Ольга Владимировна

Официальные оппоненты:

Елисеев Олег Леонидович, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, лаборатория каталитических реакций окислов углерода, ведущий научный сотрудник

Бельская Ольга Борисовна, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория катализаторов органического синтеза, заведующий лабораторией

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится 01 марта 2018 года в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.23, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (учебный корпус № 6 ТГУ, аудитория 311).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ: http://www.ams.tsu.ru/TSU/QualificationDep/co-searchers.nsf/newpublicationn/KungurovaOA01032018.html

Автореферат разослан « ___» декабря 2017 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент  Кузнецова Светлана Анатольевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одной из технологий получения углеводородов из природного газа является технология «газ-в-жидкость» (gas-to-liquid, GTL), основанная на каталитическом синтезе Фишера-Тропша (СФТ). Для синтеза преимущественно линейных высокомолекулярных углеводородов при низких температурах и давлениях используют кобальт-нанесенные катализаторы, в частности, Co/Al_2O_3. Активным компонентом катализатора являются металлические частицы с размерами от 6 до 10 нм, образующиеся в ходе восстановления оксидного предшественника катализатора в водородсодержащей среде. Температура восстановительной активации зависит от степени взаимодействия кобальта с оксидным носителем. В случае Al_2O_3 взаимодействие носителя с катионами кобальта приводит к образованию совместных Co-Al оксидов, восстанавливающихся при температуре 500 °C и выше. Столь высокая температура восстановительной активации создаёт значительные трудности в промышленном использовании данных катализаторов. С другой стороны, некоторое взаимодействие между носителем и металлом приветствуется, так как оно обеспечивает высокую дисперсность частиц за счет закрепления активного компонента, препятствуя миграции и спеканию при СФТ, и, таким образом, способствует высокой активности катализатора и его стабильности. Понизить температуру активации возможно путем введения в состав носителя структурных модификаторов[1], в частности оксидных соединений Zr и P, способствующих снижению степени взаимодействия во время приготовления катализатора, или путем введения в состав готового катализатора малого количества благородных металлов (промоторов[2]), в частности, Ru. Актуальность работы заключается в необходимости проведения комплексных исследований влияния химического состава, способов получения и активации $Co\text{-}Al_2O_3$катализаторов СФТ на природу и характер формирования активного состояния поверхности катализатора.

Степень разработанности темы. Согласно литературным данным, химическое модифицирование оксидных носителей соединениями таких элементов как P и Zr является перспективным [1], однако работ, исследующих влияние совместного их присутствия в $Co\text{-}Al_2O_3$ катализаторах на свойства поверхности катализатора, размер частиц кобальта и каталитическую активность, обнаружено не было. Явление снижения температуры восстановления каталитических систем, промотированных добавками благородных металлов, в литературе объясняется «спилловер» эффектом [2] или образованием совместных биметаллических частиц [3]. Однако, роль Ru в кристаллохимических превращениях кобальтсодержащих фаз во время процесса восстановления $Co\text{-}Al_2O_3$ катализаторов и непосредственно в каталитическом процессе СФТ до конца не изучены.

Цель работы заключалась в установлении влияния методов приготовления кобальт-алюминиевых катализаторов синтеза Фишера-Тропша с использованием добавок соединений различной природы (фосфат-анионы, оксид циркония, рутений), на температуру и характер восстановительной активации, размеры частиц активного компонента и каталитическую активность.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи.**

1. Изучить роль фосфат-анионов и оксида циркония в составе $Co/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторов, приготовленных методами пропитки, в формировании фазового состава, размера частиц активного компонента и в их каталитической активности в СФТ.
2. Исследовать влияние Ru в составе $Co/\delta\text{-}Al_2O_3$ катализатора, приготовленного методом нанесения-осаждения, на структурные превращения кобальтсодержащих фаз в процессах термообработки и восстановительной активации.

[1] Соединения, изменяющие физико-химические свойства материалов

[2] Соединения, улучшающие физико-химические и каталитические свойства активного компонента

3. Изучить кинетику и предложить схему восстановления кобальта в составе катализаторов $Co/\delta\text{-}Al_2O_3$, промотированных рутением.

4. Сравнить каталитические свойства в СФТ серии промотированных рутением $Co/\delta\text{-}Al_2O_3$ катализаторов после их восстановительной активации в условиях, позволяющих достичь одинаковой доли металлического кобальта.

Научная новизна.

Впервые проведен синтез модифицированных оксидом циркония и фосфат-анионами $Co/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторов СФТ. Впервые методами ПЭМ и ЭДС показано, что оксид циркония способен декорировать поверхность наночастиц металлического кобальта и/или входить в состав смешанного оксидного слоя Co, Al и Zr. На основании данных ИК-спектроскопии показано, что последовательно введенные модификаторы препятствуют взаимодействию катионов Co^{n+} с носителем $\gamma\text{-}Al_2O_3$ по механизму замещения протонов поверхностных гидроксильных групп, что приводит к увеличению размеров частиц активной фазы и снижению каталитической активности в СФТ по сравнению с немодифицированными катализаторами.

Методами РФА in situ и термогравиметрического анализа впервые показано влияние содержания Ru на изменение размеров кристаллитов кобальтсодержащих фаз в структуре $Co/\delta\text{-}Al_2O_3$ катализаторов в ходе температурно-программированного восстановления в токе водорода. На основании кинетических исследований предложена схема процесса восстановления. Установлено, что для непромотированного и промотированных $Co/\delta\text{-}Al_2O_3$ катализаторов процесс восстановления описывается одинаковой схемой, включающей три последовательных этапа: (1) образование нескольких центров фазы CoO* внутри одного кристаллита Co_3O_4*с дальнейшим их ростом по модели Аврами-Ерофеева (An_1), (2) диффузионно-контролируемый процесс зародышеобразования фазы Co^0 (An_2), (3) медленный рост частиц Co^0, ограниченный диффузией ионов через слой Co-Al оксида и описываемый моделью Яндера. Показано, что рутений способствует ускорению зародышеобразования металлической фазы на этапе An_2 и снижению диффузионных затруднений на завершающем этапе восстановления кобальта.

Впервые проведено сравнение каталитических свойств промотированных рутением $Co/\delta\text{-}Al_2O_3$катализаторов в СФТ после их восстановительной активации в условиях, позволяющих достичь одинаковых размеров частиц и доли металлического кобальта. Впервые показано, что присутствие рутения в металлических частицах кобальта и/или в декорирующем оксидном слое кобальта способствует увеличению селективности образования олефинов и более высокомолекулярных парафинов без значительного снижения активности катализатора.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что ее результаты дополняют научные знания о важном влиянии структуры и химического состава поверхности частиц активного компонента на активность и селективность в синтезе Фишера-Тропша. Результаты диссертационного исследования процесса восстановления $CoRu(x)/\delta\text{-}Al_2O_3$ катализаторов расширяют научные представления о закономерностях кристаллохимических превращений оксидов кобальта и нанесенных кобальтовых катализаторов, а также роли промотирующих добавок благородного металла в них.

Практическая значимость работы. Предложен способ приготовления кобальт-алюминиевого катализатора с высокой степенью восстановления и дисперсностью кобальта при относительно низких температурах активации. Данный катализатор можно использовать для получения высокомолекулярных твердых углеводородов в низкотемпературном режиме СФТ. Оценка селективности по синтетическим воскам C_{20+} ~ 48 масс. %, в том числе по церезинам C_{35+} ~ 23 масс. %.

Методология и методы диссертационного исследования. Методологическая основа исследований, проводимых в рамках диссертации, заключалась в следующем:

– системном подходе к литературному анализу современных исследований в области получения и изучения катализаторов СФТ; выявлении проблем и поиска путей их решения;

– реализации предварительно продуманных и обоснованных экспериментов;

– применении теоретического похода к интерпретации экспериментальных результатов (в частности при моделировании кинетических зависимостей процесса восстановления катализаторов);

– сравнении результатов экспериментов с литературными данными и обсуждении с ведущими специалистами.

Положения, выносимые на защиту.

1. Модификаторы фосфат-анионы и оксид циркония в составе $Co/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторов, приготовленных методами пропитки, способствуют увеличению размеров частиц активной фазы и образованию смешанных оксидов Co, Al и Zr, что приводит к снижению каталитической активности в СФТ по сравнению с немодифицированными катализаторами.

2. Введение рутения в состав $Co/\delta\text{-}Al_2O_3$ катализатора методом пропитки не влияет на исходное состояние и структуру кобальтсодержащих фаз, а также на значения параметров кристаллической решетки промежуточной фазы CoO*, однако способствует снижению наблюдаемой энергии активации на всех этапах восстановления на 25–40 %.

3. Общая схема восстановления непромотированного и промотированных рутением $Co/\delta\text{-}Al_2O_3$ катализаторов представляет собой последовательный процесс восстановления Co_3O_4* до CoO* и далее до Co^0, в котором роль рутения заключается в снижении диффузионных затруднений на этапе зарождения и роста металлической частицы.

4. Присутствие рутения в металлических частицах кобальта и/или в декорирующем оксидном слое кобальта способствует увеличению селективности в отношении образования олефинов и более высокомолекулярных парафинов в СФТ.

Степень достоверности результатов обеспечивается воспроизводимостью синтеза с сохранением выявленных закономерностей для одинаковых объектов исследования, интерпретацией полученных экспериментальных результатов с помощью теоретических подходов и сравнением их с литературными данными, использованием современных методов исследования и оборудования с учетом ошибок методов, качественной оценкой экспертов и специалистов.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: III и IV «Катализ от науки к промышленности» (Томск, 2014 и 2016), IV и V «Химия под знаком Сигма» (Омск, 2014 и 2016), II, III «Роскатализ» (Самара, 2014, Нижний Новгород, 2017), XII European Congress on Catalysis (Казань, 2015), XXXIII всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2015), 11 Natural Gas Conversion Symposium (Tromsoe, Norway, 2016), IV конференция «Боресковские чтения» (Новосибирск, 2017). Диссертационное исследование проведено в рамках гос. задания № V.45.3.6, выполняемого Институтом катализа им. Г.К. Борескова, при частичной поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ (проект 8.2.19.2017) и при финансовой поддержке Научно-образовательного центра энергоэффективного катализа, созданного Новосибирским национальным исследовательским государственным университетом и Институтом катализа им. Г. К. Борескова СО РАН при участии Фонда развития Центра разработки и коммерциализации новых технологий (Фонд Сколково) и Сколковского института науки и технологий (Сколтех).

Личный вклад автора. Автором самостоятельно проведены: синтез всех каталитических систем, измерение удельной поверхности катализаторов, исследование катализаторов хемосорбционными методами, обработка экспериментальных кинетических зависимостей процесса восстановления теоретическими методами с помощью программного обеспечения Kinetics 3, обработка данных каталитических экспериментов. Автор лично выступал с докладами на конференциях. Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, в проведении каталитического эксперимен-

та, в обработке и интерпретации полученных экспериментальных данных физико-химических методов, написании статей и патента.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения с выводами, списка условных обозначений и сокращений, списка литературы из 255 наименований. Диссертация изложена на 165 страницах, содержит 12 таблиц и 47 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи, представлена научная новизна, приведены теоретическая и практическая значимости основных результатов работы.

В первой главе «Современные представления о способах формирования активного состояния в кобальтовых катализаторах синтеза Фишера-Тропша» приведена общая характеристика процесса СФТ: условия, температурные режимы, применяемые катализаторы, основные представления о механизмах; представлены свойства продуктов, получаемых по низкотемпературному СФТ, и предъявляемые к кобальтовым катализаторам требования: размер и структура частиц, температура восстановления Co; проанализированы литературные сведения о способах формирования оптимальной дисперсности активных частиц в Co-Al_2O_3 катализаторах с сохранением высокой степени восстановления при относительно низких температурах активации: метод синтеза, природа носителя, модифицирование/промотирование. Подробно приведен литературный обзор о модифицировании кобальтовых катализаторов фосфат-анионами и оксидом циркония, а также благородным металлом Ru. Обзор литературы позволил обосновать цель и задачи научной работы, выделить основные направления в получении и изучении объектов диссертационной работы.

Во второй главе «Экспериментальная часть» описаны методы приготовления и модифицирования/промотирования кобальт-алюминиевых катализаторов, физико-химические методы исследования, методика проведения каталитических исследований в СФТ.

Катализаторы Co-(ZrP)Al. (P – 1,85 масс. %, Zr– 5,45 масс. %). Модифицирование γ-Al_2O_3 осуществляли путем поэтапной пропитки избытками растворов с упариванием при постоянном перемешивании: вначале водным раствором H_3PO_4, затем водным раствором $ZrO(NO_3)_2{\cdot}xH_2O$ и лимонной кислоты. После каждой пропитки носитель сушили, прокаливали при 400 °C (2 ч). Нанесение Co на носители γ-Al_2O_3 и (ZrP)/γ-Al_2O_3 проводили: 1) пропиткой по влагоемкости водным раствором $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (серия Co-Al-s, Co-(ZrP)Al-s); 2) пропиткой расплавом солей состава $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O{\cdot}2NH_4NO_3$ (серия Co-Al-m, Co-(ZrP)Al-m). Все образцы прокаливали при 400 °C (4 ч).

Катализаторы Co-Ru(x)Al. Co/δ-Al_2O_3катализатор, далее Co-Al, готовили методом нанесения-осаждения $Co(NO_3)_2$ (3 М) в условиях гидролиза мочевины (10,8 М) при температуре 90 °C в течение 5 ч. Промотирование просушенного на воздухе Co-Al катализатора осуществляли пропиткой водными растворами $Ru(NO)(NH_3)_2(NO_3)_3$ по влагоемкости, с концентрациями, соответствующими 0,2, 0,5 и 1,0 масс. % Ru. Полученные катализаторы, обозначенные как Co-Ru(0.2)Al,Co-Ru(0.5)Al, Co-Ru(1.0)Al, прокаливали в Ar при 350, 330 и 300 °C, соответственно. Co-Al катализатор прокаливали при 350 °C.

Текстурные, структурные характеристики, фазовый и элементный состав изучаемых объектов исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, ИК, РФА, ПЭМВР (с ЭДС), СЭМ (с ЭДС), ТГА, ТПВ, РФЭС (при $T_{ком}$ и после восстановления в 100 % водороде при 200, 300 и 400 °C в камере предобработки с переносом в камеру спектрометра через инертную атмосферу), импульсным методом по адсорбции кислорода при разложении 100 % N_2O при 50 °C.

Исследование кинетики и кристаллохимических превращений кобальтовых фаз в процессе восстановления кобальта при температурно-программируемом нагреве серии катализаторов

Co-Ru(x)Al проводили методами термогравиметрического анализа (50–900 °C, скорости нагрева 3, 6, 12 °C/мин, 50% H_2/Ar, прибор Netzsch STA 409 PC) и РФА *in situ* (25–700 °C, скорость нагрева 3 °/мин, 100 % H_2, дифрактометр XRK-900). Подбор кинетических моделей и расчет кинетических параметров, а также описание кинетики безмодельными методами Фридмана и Озавы-Флинна-Уолла производили с использованием программного пакета Netzsch Kinetic 3. Параметры решетки, средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и весовые доли для кобальтсодержащих фаз определялись методом Ритвельда (TOPAS, Bruker).

Каталитические испытания в СФТ проводили при 2,1 МПа, смесь H_2:CO:N_2 = 6:3:1 – для Co-(ZrP)Al в трубчатом реакторе с неподвижным зернистым слоем при 210 и 230 °C (фракция 100−250 мкм, скорости подачи смеси 0,6–5,1 нл·$г_{кат}^{-1}$·$час^{-1}$), для Co-Al и Co-Ru(x)Al – в реакторе Тёмкина при 190 °C (гранулы диаметром 3 мм и длиной 4–5 мм, скорость подачи смеси 3 нл·$г_{кат}^{-1}$·$час^{-1}$) и 210 °C (скорость подачи смеси 4,2 нл·$г_{кат}^{-1}$·$час^{-1}$). Продукты синтеза анализировались хроматографически. Активацию катализаторов проводили в проточном реакторе последовательно в среде Ar при 200–350 °C, затем в среде 100 % H_2 при характерных температурах (из данных термического анализа области температур, соответствующие максимальной скорости формирования металлической фазы и с учетом примерно одинаковых потерь веса). (Таблицы 2, 4).

Третья глава «Кобальт-алюминиевые катализаторы, модифицированные фосфат-анионами и оксидом циркония» посвящена исследованию влияния модификаторов в составе Co/γ-Al_2O_3 катализаторов на физико-химические и каталитические свойства в реакции СФТ.

В прокаленных образцах сформировалась шпинелеподобная фаза Co_3O_4* (*– фаза имеет дефектную структуру и может содержать как Al^{3+} (нестехиометрический оксид $Co_{3-x}Al_xO_4$), так и ионы модификаторов). Средний размер ОКР − более 10 нм (Таблица 1).

Таблица 1 − Элементный состав и текстурные характеристики прокаленных Co/γ-Al_2O_3 катализаторов, модифицированных фосфат-анионами и оксидом циркония

Катализатор	Элементный состав Co-Zr-P, масс. %	Текстурные характеристики			Величина ОКР Co_3O_4*, нм
		$S_{уд.}$, $м^2/г$	Ср. диаметр пор, нм	Объем пор, $см^3/г$	
Co-Al-s	13,5-0-0	163	4,7	0,24	11
Co-Al-m	12,5-0-0	160	4,7	0,24	27
Co-(ZrP)Al-s	13,2-4,0-1,4	167	3,8	0,18	16
Co-(ZrP)Al-m	13,0-3,9-1,3	146	3,8	0,18	23

Фаз оксида циркония не обнаружено, что указывает либо на его рентгеноаморфность, либо на взаимодействие Zr^{n+} с γ-Al_2O_3 или Co_3O_4*.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 1, а) высокоинтенсивные полосы поглощения (п.п.) при 660 и 560 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям решетки $Co_{3-x}Al_xO_4$ шпинели. Для образца Co-(ZrP)Al-m эти п.п. плохо разрешены и слабо выражены, что указывает на существенное нарушение порядка и нестехиометрию в катионной подрешетке. Форма ИК спектра модифицированных образцов в области 700−1000 $см^{-1}$, относящейся к колебаниям Al-O носителя, несколько отличается от формы спектров немодифицированных образцов, что обусловлено взаимодействием модифицирующих добавок с поверхностью γ-Al_2O_3. П.п. при 1080 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям P–O тетраэдра PO_4^{3-}, закрепленного на поверхности оксидной фазы. Площадь пика колебаний OH-групп в γ-Al_2O_3 (3738 $см^{-1}$) выше на 16−17 % отн. для модифицированных образцов. Известно, что при взаимодействии катионов металлов с γ-Al_2O_3 концентрация OH-групп в оксиде заметно снижается в результате замещения протонов катионом металла.

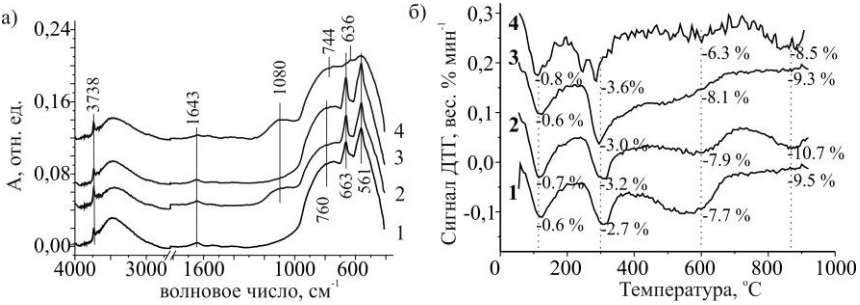

Рисунок 1 – ИК-спектры прокаленных катализаторов (а) и ДТГ-профили восстановления (б): 1 − Co-Al-s, 2 − Co-(ZrP)Al-s,3 − Co-Al-m, 4 − Co-(ZrP)Al-m

Таким образом, модифицирование носителя препятствует взаимодействию Co^{n+} с носителем по механизму замещения протонов поверхностных ОН-групп. Потеря веса на ДТГ-профилях восстановления (рис. 1, б) в области 200−400 °С относится к восстановлению Co^{3+} (Co_3O_4*) до Co^{2+} (CoO*). В образцах Co-Al-s, Co-(ZrP)Al-s, Co-Al-m восстановление Co^{2+} до Co^0 протекает в области 450−700 °С с максимумами при 500−600 °С. Для образца Co-(ZrP)Al-m эффект восстановления в этой области температур мал (поэтому активацию проводили при 400 °С, но более длительное время). Для модифицированных систем наблюдается высокотемпературный ДТГ-пик при 880 °С, соответствующий восстановлению Co^{2+} из тетраэдрических позиций стехиометрического $CoAl_2O_4$.

Данные каталитического эксперимента в СФТ приведены в Таблице 2.

Таблица 2 – Условия восстановительной активации и каталитические свойства синтезированных образцов в СФТ (230 °С, 2,1 МПа, H_2:CO:N_2 = 6:3:1) при конверсии CO ~ 20–25 % после 24 ч испытаний

Катализатор	Co-Al-s	Co-(ZrP)Al-s	Co-Al-m	Co-(ZrP)Al-m
T (восстановления), °С	560	560	530	400
Время восстановления, ч	1	1	1	2
Скорость подачи H_2:CO:N_2, нл·$г_{кат}^{-1}$·$час^{-1}$	3,31	0,64	3,47	1,30
Скорость превращения CO, $ммоль_{CO}$ / ($г_{кат}$·ч)	10,4	2,1	9,5	4,4
Селективность (CH_4), %	13	20	13	16
Селективность (C_{5+}), %	73	60	73	69
Параметр $\alpha_{АШФ}$ для фракции парафинов C_{12}–C_{25}	0,86	0,80	0,84	0,84
Выход пропен/пропан	1,9	0,6	2,0	0,8
Доли углеводородов во фракции C_6–C_{16}, %				
н-алканы	76	-	79	86
изо-алканы	8,6	-	8,5	3,0
α-олефины	8,9	-	8,4	2,9
β-олефины	6,4	-	4,8	4,2

Немодифицированные системы имеют примерно одинаковую скорость превращения CO, составляющую 10 $ммоль_{CO}$/($г_{кат}$·ч), и селективность по C_{5+} − 73 %. Активность модифицированных систем оказалась значительно ниже, селективность по C_{5+} не выше 69 %. Анализ газообразных про-

дуктов (C_3) и конденсата фракции C_6–C_{16} показал меньшую селективность в образовании олефинов и большую в образовании неразветвленных углеводородов для модифицированных катализаторов. Вероятность роста цепи (параметр $\alpha_{АШФ}$) алканов в диапазоне C_{12}–C_{25} составила 0,80–0,86.

По данным ПЭМВР все системы после проведения каталитических испытаний имеют неоднородно распределенные по поверхности носителя крупные металлические частицы кобальта размером от 15 нм до 100 нм и более (до 500 у Co-(ZrP)Al-m) или агломераты частиц размером 15−25 нм, покрытые слоем оксида (который мог образоваться, в том числе, в результате окисления воздухом после реакции). Частицы Co^0 имеют структуру ГЦК или дефектную структуру, состоящую из чередующихся доменов ГЦК и ГПУ структур. Модифицирующие добавки распределены неоднородно в системах. Содержание P коррелирует с содержанием Zr только для Co-(ZrP)Al-m образца. Данные ПЭМ и ЭДС могут свидетельствовать о том, что в катализаторе ZrO_2 концентрируется на межфазной поверхности металл-носитель, а также декорирует дисперсные частицы Co^0 (рис. 2). Вероятно также образование смешанного оксидного слоя $Co/Co_xO_y/ZrO_x$ на поверхности.

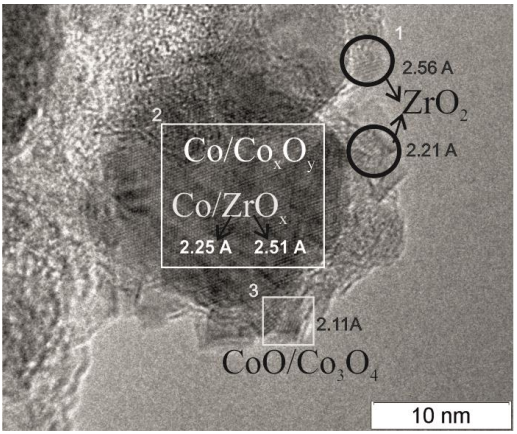

Рисунок 2 – Снимок ПЭМВР участка Co-(ZrP)Al-s после катализа. Цифры – значения межплоскостных расстояний

Более широкое распределение по размерам частиц Co^0, присутствие крупных агломератов и, возможно, трудновосстановимого $CoAl_2O_4$ объясняют низкую каталитическую активность в СФТ модифицированных катализаторов. Активность данных катализаторов может быть дополнительно снижена декорированием поверхности металлических частиц окристаллизованными соединениями модифицирующих элементов, в том числе оксидом циркония.

В четвертой главе «Кобальт-алюминиевые катализаторы, промотированные рутением» представлены результаты исследования влияния малых количеств Ru в составе $Co/\delta\text{-}Al_2O_3$ катализатора, приготовленного методом нанесения-осаждения, на кинетику его восстановления и физико-химические свойства.

Просушенный предшественник Co-Al катализатора содержит, по меньшей мере, две фазы: $\delta\text{-}Al_2O_3$ и слоистый двойной гидроксид Co и Al со структурой, подобной гидротальциту. После прокалки образуется шпинелеподобный смешанный оксид $Co_xAl_yO_z$ (Co_3O_4*) со средним размером ОКР ~ 5–6 нм с распределением (данные ПЭМ) в диапазоне до 10 нм. Присутствие Ru комплекса не оказало заметного влияния на размеры кристаллитов Co_3O_4*. Прокаленные образцы содержат примесные ионы CO_3^{2-}, NO_3^- и OH^-; Co-Ru(1.0)Al образец содержит NH_3 и NO, относящиеся к продукту термолиза комплекса Ru.

Введение активного компонента привело к увеличению удельной поверхности носителя со 104 до 116 $м^2/г$ и к смещению кривой распределения пор по размерам в сторону малых диаметров с 25 и 9 нм до 15 и 7 нм, что свидетельствует о стабилизации соединений кобальта внутри крупных пор. Распределение–предшественника Ru вдоль радиуса цилиндрической гранулы неоднородное с концентрированием его преимущественно в корочковом слое толщиной не более 0,3 мм.

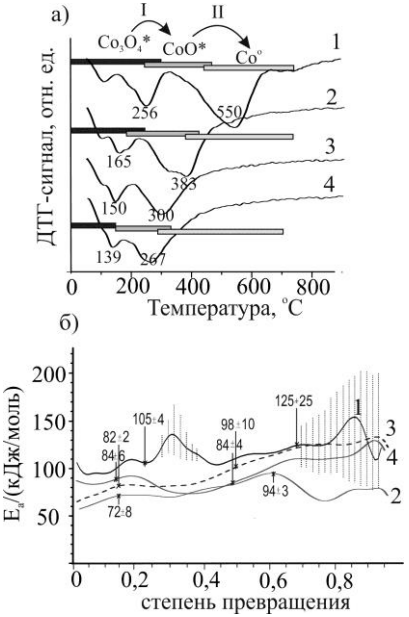

Рисунок 3 – ДТГ-профили восстановления (а) и профили зависимостей наблюдаемых энергий активаций от степени превращения по методу Фридмана (б): 1 – Co-Al, 2 – Co-Ru(0.2)Al, 3 – Co-Ru(0.5)Al, 4 – Co-Ru(1.0)Al. Горизонтальные линии (а) – температурные области существования кобальтовых фаз. Вертикальные линии (б) – погрешность метода для Co-Alобразца

Оксид кобальта, введенный методом нанесения-осаждения, распределен более равномерно – различие содержания Co во внешнем слое гранулы превышает содержание в центре приблизительно в 2 раза. Для всех образцов восстановление происходит в два основных этапа: Co_3O_4*→CoO* (I) и CoO*→Co^0 (II). Из данных ДТГ (рис. 3, а) характерная температура восстановления до Co^0 (T_{max2}) для Co-Al катализатора превышает 500 °C. С увеличением содержания Ru наблюдается уменьшение температур обоих этапов восстановления, для Co-Ru(1.0)Al T_{max2} уменьшается более чем на 250 °C. Промежуточная фаза CoO* имеет структуру типа NaCl. Фаза Co^0 имеет дефектную структуру, представленную чередующимися доменами с ГЦК и ГПУ структурами.

Кинетика и схема восстановления Co-Ru(x)Al катализаторов

Предварительный безмодельный анализ методами Фридмана и Озавы-Флинна-Уолла показал, что полный процесс восстановления всех систем начинается реакциями с более низкими значениями наблюдаемых E_a (100 ± 10 кДж/моль) и продолжается вдоль пути реакции неравномерным их ростом, что указывает на протекание процесса в несколько стадий (рис. 3, б). Наблюдаемые E_a для всех промотированных образцов ниже на 25–40 % отн., а энергетические профили подобны в пределах погрешности метода.

Моделирование кинетических зависимостей методом регрессионного анализа показало, что полный процесс восстановления можно описать как последовательный:

$$Co^{3+} \xrightarrow{An1} Co^{2+} \xrightarrow{An2} (Co^o, Co^{2+}) \xrightarrow{D} Co^o, \qquad (1)$$

В схеме (1) первый и второй этап описываются расширенным уравнением Аврами-Ерофеева (An_1, An_2):

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = kt, \qquad (2)$$

где α – степень превращения, k – константа скорости, параметры размерности n_1 и n_2 равны около 0,5 ± 0,05, что может указывать на диффузионно-контролируемый рост зародышей продукта. Завершается восстановление процессом, контролируемым трехмерной диффузией и описываемым уравнением Яндера (D):

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = kt. \qquad (3)$$

В таблице 3 приведены кинетические параметры: E_a, логарифм предэкспоненциального множителя (log A), доля стадии An_1, An_2 в полном превращении (FollReact.). Введение Ru значительно снижает значение наблюдаемой E_a как первой, так и второй стадии. Для промотированных систем отличие предэкспоненциального множителя на 3 порядка в меньшую сторону на стадии D по срав-

нению с An_2 при приблизительном равенстве E_a показывает, что этот процесс описывает образование только малой доли Co^0.

Таблица 3 – Кинетические параметры процесса восстановления Co-Al и Co-Ru(x)Al катализаторов, определенные для схемы (1)

Катализатор		Co-Al	Co-Ru(0.2)Al	Co-Ru(0.5)Al	Co-Ru(1.0)Al
An_1	E_a, кДж/моль	107±7	102±10	85±7	85±14
	log A, c^{-1}	7,7±0,7	8,9±1,2	8,1±0,9	8,2±1,8
	FollReact.	0,26	0,22	0,23	0,23
An_2	E_a, кДж/моль	120±5	102±3	98±3	90±5
	log A, c^{-1}	4,7±0,3	5,3±0,2	5,7±0,3	5,2±0,5
	FollReact.	0,60	0,61	0,60	0,57
D	E_a, кДж/моль	186±31	112±12	100±7	91±10
	log A, c^{-1}	4,7±2	2,2±0,6	1,9±0,5	1,5±0,6
Коэффициент корреляции		0.99980	0,99963	0,99966	0,99953

На рис. 4 представлены зависимости изменения экспериментальной оценки размеров ОКР фаз Co_3O_4, CoO и Co^0 от температуры восстановления.

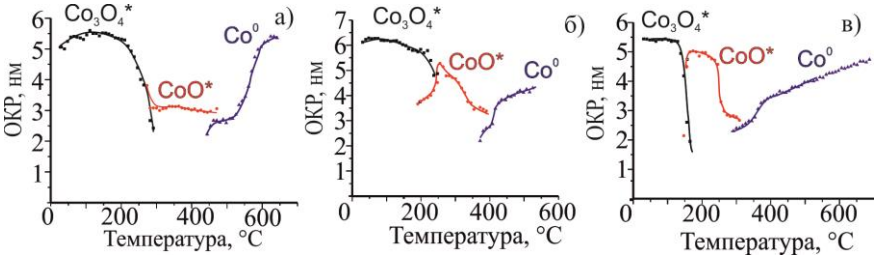

Рисунок 4 – Зависимости изменения экспериментальной оценки размеров ОКР кобальтосодержащих фаз от температуры восстановления а) – Co-Al, б) – Co-Ru(0.2)Al, в) – Co-Ru(1.0)Al

Из этих данных, в предположении (для определенности) кубической формы частиц, можно оценить объём кристаллитов. Такая оценка приводит к заключению, что для всех образцов на первом этапе восстановления происходит образование нескольких центров фазы CoO* (5 для Co-Al, 2 для Co-Ru(x)Al) внутри одного кристаллита Co_3O_4* с дальнейшим их ростом.

На следующей стадии ($CoO^* \rightarrow Co^0$) для Co-Al катализатора характерно постоянство размера ОКР CoO* (около 3 нм) вплоть до 450 °C при одновременном сосуществовании фаз CoO* и Co^0. Это может указывать на то, что скорость процесса восстановления ограничена стадией зарождения зародыша Co^0, а после появления зародыша, частица CoO* быстро восстанавливается до Co^0. При 500 °C каждая ОКР CoO * трансформируется в 1 ОКР Co^0. Дальнейшее повышение температуры приводит к двукратному увеличению размера ОКР Co^0, что, скорее всего, связано с коалесценцией нескольких соседних частиц в более крупные. Промотированные образцы демонстрируют значительное уменьшение размера ОКР CoO* непосредственно перед обнаружением Co^0. После появления Co^0 дальнейшее уменьшение размера ОКР CoO* более медленное, что выражено на кривых зависимости ОКР от температуры в виде «ступеньки». Размер ОКР Co^0 при этом изменяется также ступенчато, «ступенька» появляется в области исчезновения фазы CoO*. Размер ОКР Co^0 при температуре 500 °C (4 нм) хорошо соответствует стехиометрии 1 ОКР CoO * в 1 ОКР Co^0. Последую-

щий рост фазы Co^0 с увеличением температуры протекает медленно, что вызвано диффузией ионов через слой Co-Al оксида. Эти наблюдения хорошо согласуются с результатами кинетического моделирования и свидетельствуют, что наилучшее описание кривых термического анализа достигается в случае, если предположить, что последовательно с процессом An_2 протекает диффузионный процесс D.

Природа активного состояния кобальта и рутения

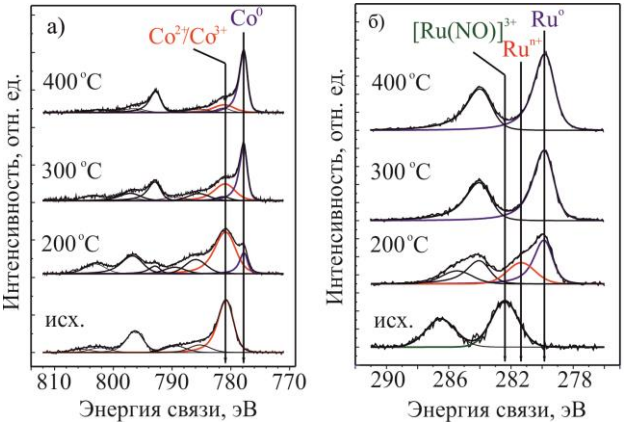

Рисунок 5 – Спектры Co*2p* (а) и Ru*3d* (б) для Co-Ru(1.0)Al катализатора в исходном и восстановленных в водороде состояниях при соответствующих температурах.

Электронное состояние Co и Ru после восстановления катализаторов при повышенных температурах исследовалось методом РФЭС. Спектры Co*2p* и Ru*3d* для Co-Ru(1.0)Al катализатора показывают, что после обработки в H_2 при 200 °C большая часть Co находится в окисленном состоянии. Нитрозильный комплекс рутения $[Ru(NO)]^{3+}$ восстанавливается до соединения Ru с меньшей степенью окисления Ru^{n+} и далее до Ru^0 (рис. 5). Спектры при 300 и 400 °C свидетельствуют о неполном восстановлении Co и полном Ru.

По данным ПЭМВР все катализаторы после катализа имеют на поверхности носителя частицы Co^0 с преобладающим размером 5–8 нм, представленные фазой ГЦК (рис. 6).

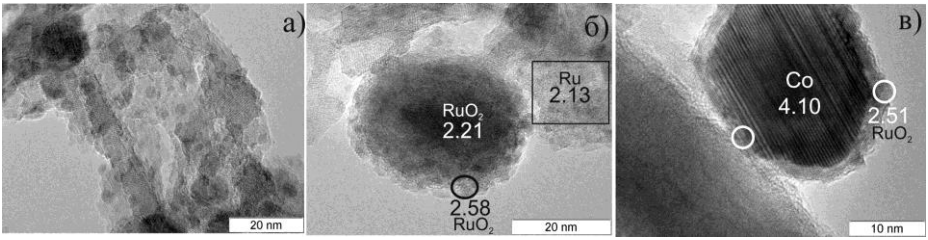

Рисунок 6 – Снимки ПЭМВР образцов после каталитических испытаний:
а) – Co-R(0.5)Al, б), в) – Co-R(1.0)Al. Цифры – значения межплоскостных расстояний

Встречаются отдельные частицы Co^0 размером 10–20 нм, структура которых представлена когерентными чередующимися доменами ГЦК и ГПУ структур (рис. 6, в). Частицы металла покрыты слоем оксидов CoO* и Co_3O_4*. Методом ЭДС не удалось обнаружить частиц, содержащих значительное количество Ru в Co-Ru(0.2)Al. При введении большего (0,5–1,0 масс. %) количества Ru комплекса было обнаружено, что часть Ru входит в состав кобальтсодержащей оксидной фазы или находится на границе раздела «металлический кобальт – оксидная фаза» в виде RuO_2 (рис. 6, б, в),

другая часть образует частицы Ru^0 размером 1–2 нм на поверхности носителя (рис. 6, б). Эти результаты также были подтверждены результатами анализа химического состава поверхности (РФЭС). Количество поверхностного кобальта ν_{Co} составило $1{,}34\times10^{-4}$ и $1{,}64\times10^{-4}$ моль Co/$г_{кат}$ для Co-Al и Co-Ru(0.2)Al, соответственно, дисперсность частиц Co^0 – 9,1 % и 11,0 %, соответственно.

В пятой главе «Каталитические характеристики Co-Al и Co-Ru(x)Al катализаторов в синтезе Фишера-Тропша» представлены результаты экспресс оценки каталитической активности. Активность промотированных систем после 24 часов испытаний при 190 °C оказалась сопоставимой с активностью Co-Al (Таблица 4).

Таблица 4 – Условия восстановительной активации и каталитические характеристики синтезированных образцов в реакции Фишера-Тропша при 190 и 210 °C после 24 ч испытаний

Катализатор	Co-Al		Co-Ru(0.2)Al		Co-Ru(0.5)Al	Co-Ru(1.0)Al
T (восстановления), °C	500		350		330	330
$T_{СФТ}$, °C	190	210	190	210	190	190
Конверсия CO, %	10,5	13,8	8,2	17,8	8,3	10,4
Скорость превращения CO, ммоль$_{CO}$/($г_{кат}$·ч)	4,3	7,8	3,5	10,9	3,4	4,3
Селективность (CH_4), %	10,0	20,3	9,5	15,0	9,3	9,9
Селективность (C_{5+}), %	78	68	77	73	79	79
Выход пропен/пропан	1,5	0,4	3,0	0,9	2,6	2,5
Параметр$\alpha_{АШФ}$ для фракции парафинов C_{28}–C_{39}	0,89	0,83	0,93	0,85	0,93	0,94
Доли углеводородов во фракции C_{10}–C_{14}, %						
н-алканы	82,6	92,2	71,9	82,3	72,4	70,8
изо-алканы	9,4	4,4	13,5	10,7	13,1	16,5
α-олефины	5,6	2,4	11,0	4,3	10,7	8,9
β-олефины	1,8	0,9	3,2	2,4	3,7	3,6

Для Co-Ru(0.2)Al и Co-Ru(0.5)Al конверсия CO при том же расходе реакционной смеси меньше на 20 % отн. Не исключено, что выбранные температуры активации являются не вполне оптимальными и некоторое их повышение благоприятно скажется на их активности. Селективности по фракции C_{5+} для всех образцов составили 77–79 %, селективность в отношении образования метана 9–10 %. Существенным отличием промотированных образцов является значительно более высокое значение параметра $\alpha_{АШФ}$ распределения продуктов парафинового ряда, равное 0,93–0,94, что позволяет оценить селективность по синтетическим воскам C_{20+} как 48 масс. %, в том числе по церезинам C_{35+} 23 масс. %. Промотированные катализаторы показали также более высокую селективность по отношению к олефинам и изо-алканам (фракция C_{10}–C_{14}). Повышение температуры каталитического процесса до 210 °C приводит к увеличению скорости превращения CO, уменьшению вероятности роста углеводородной цепи (параметр $\alpha_{АШФ}$ меньше 0,85) и увеличению выхода метана. Оценка величины TOF_{CO} при 210 °C для Co-Al образца составляет $1{,}6\times10^{-2}$ $с^{-1}$, а для Co-Ru(0.2)Al – $1{,}8\times10^{-2}$ $с^{-1}$. Селективность в образовании олефинов также сохраняется более высокой для промотированного Co-Ru(0.2)Al образца.

Из данных каталитических испытаний следует, что присутствие Ru в металлических частицах кобальта и, возможно, в декорирующем оксидном слое, оказывает заметное влияние на селективность катализаторов без значительного снижения активности катализатора. Частицы ультрадисперсного металлического рутения, присутствующие в Co-Ru(0.5)Al и Co-Ru(1.0)Al, не проявляют сколь-либо значительной собственной активности в реакции синтеза Фишера-Тропша в связи с их низкой способностью диссоциативно адсорбировать CO.

ВЫВОДЫ

1. На основании анализа полученных данных установлено, что характер формирования активного состояния поверхности, каталитическая активность и селективность кобальт-алюминиевых катализаторов синтеза Фишера-Тропша определяются природой и способом введения модификаторов и промотирующих добавок, а также условиями активации катализаторов.

2. Показано, что модификаторы фосфат-анионы и оксид циркония в составе $Co/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторов, приготовленных методами пропитки, препятствуют взаимодействию катионов Co^{n+} с носителем $\gamma\text{-}Al_2O_3$ по механизму замещения протонов поверхностных гидроксильных групп. Однако это приводит к увеличению размеров частиц активной фазы и образованию смешанных оксидов Co, Al и Zr, что и объясняет более низкую каталитическую активность в СФТ, по сравнению с немодифицированными катализаторами.

3. Показано, что в оксидных предшественниках промотированных рутением $Co/\delta\text{-}Al_2O_3$ катализаторов кобальт входит в состав шпинелеподобной фазы Co_3O_4* (* – содержит катионы Al^{3+}), имеющей близкие размеры частиц. С увеличением содержания рутения температурные диапазоны восстановления Co_3O_4* до фазы CoO* и, далее, до Co^0 сдвигаются в область низких значений на более чем 250 °C; безмодельный изоконверсионный кинетический анализ процесса восстановления показал снижение наблюдаемой энергии активации на всех этапах на 25–40 %.

4. Предложена стадийная схема восстановления $Co/\delta\text{-}Al_2O_3$ катализаторов, промотированных рутением, включающая три последовательных этапа: (1) образование нескольких центров фазы CoO* внутри одного кристаллита Co_3O_4*с дальнейшим их ростом по модели Аврами-Ерофеева (An_1), (2) диффузионно-контролируемый процесс зародышеобразования фазы Co^0 (An_2), (3) медленный рост частиц Co^0, ограниченный диффузией ионов через слой Co-Al оксида и описываемый моделью Яндера. Рутений способствует снижению диффузионных затруднений на завершающем этапе восстановления кобальта.

5. Показано, что в активном состоянии промотированные рутением катализаторы содержат рутений преимущественно в составе частиц кобальта, в том числе в декорированном оксидном слое. В образцах, содержащих более 0,5 масс. % Ru, часть рутения образует частицы металлического рутения размером 1–2 нм, не проявляющие значительной активности в СФТ.

6. Установлено, что после восстановительной активации промотированных $Co/\delta\text{-}Al_2O_3$катализаторов при характерных температурах, позволяющих достичь одинаковой доли металлического кобальта и близкого размера частиц, селективность промотированных рутением катализаторов в СФТ выше в отношении образования олефинов и высокомолекулярных углеводородов без заметного снижения активности по сравнению с непромотированным.

Список цитируемой литературы

[1] Bae J. W. Highly active and stable catalytic performance on phosphorous-promoted $Ru/Co/Zr/SiO_2$ Fischer–Tropsch catalyst / J. W. Bae, S.-M. Kim, S.-J. Park, Y.-J. Lee, K.-S. Ha, K.-W. Jun // Catalysis Communications. – 2010. – Vol. 11, is. 9 – P. 834– 838.

[2] Hilmen A. M. TPR study of the mechanism of rhenium promotion of alumina-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts /A. M. Hilmen, D. Schanke, A. Holmen // Catalysis Letters. – 1996. – Vol. 38, is. 3-4. – P. 143–147.

[3] Iglesia E. Bimetallic Synergy in Cobalt Ruthenium Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts / E. Iglesia, S. L. Soled, R. A. Fiato, G. H. Via // Journal of Catalysis. – 1993. – Vol. 143, is. 2. – P. 345–368.

По теме диссертации опубликованы следующие работы.

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. **Kungurova O. A.** The effect of ruthenium promotion of the Co/δ-Al_2O_3 catalyst on the hydrogen reduction kinetics of cobalt / O. A. Kungurova, N. V. Shtertser, E. G. Koemets, S. V. Cherepanova, A. A. Khassin // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2017. – Vol. 120, is. 2. – P. 501–525. – DOI: 10.1007/s11144-016-1118-2. – 2,11 / 1,18 п.л.

2. **Kungurova O. A.** δ-Alumina supported cobalt catalysts promoted by ruthenium for Fischer-Tropsch synthesis / O. A. Kungurova, A. A. Khassin, S. V. Cherepanova, A. A. Saraev, V. V. Kaichev, N. V. Shtertser, G. K. Chermashentseva, E. Yu. Gerasimov, E. A. Paukshtis, O. V. Vodyankina, T. P. Minyukova, G. Abou-Jaoudé // Applied Catalysis A : General. – 2017. – Vol. 539. – P. 48–58. – DOI: 10.1016/j.apcata.2017.04.003. – 1,67 / 1,0 п.л.

3. **Кунгурова О. А.** Кобальт-алюминиевые катализаторы, промотированные рутением, для синтеза высокомолекулярных твердых углеводородов из CO и водорода / О. А. Кунгурова, Н. В. Штерцер, Г. К. Чермашенцева, И. И. Сименцова, А. А. Хасин // Катализ в промышленности. – 2016. – № 4. – С. 57–66. – DOI: 10.18412/1816-0387-2016-4-57-66. – 1,05 / 0,6 п.л.

в переводной версии журнала:

Kungurova O. A. Ruthenium promoted cobalt–alumina catalysts for the synthesis of high-molecular-weight solid hydrocarbons from CO and hydrogen / O. A. Kungurova, N. V. Shtertser, G. K. Chermashentseva, I. I. Simentsova, A. A. Khassin // Catalysis in Industry. – 2017. – Vol. 9, is. 1. – P. 23–30. – DOI: 10.1134/S2070050417010081

4. **Кунгурова О. А.** Zr-P-модифицирование носителя γ-Al_2O_3 кобальтсодержащих катализаторов синтеза Фишера-Тропша / О. А. Кунгурова, Н. В. Штерцер, Н. Ю. Герасимов, Н. В. Дорофеева, О. В. Водянкина, А. А. Хасин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – № 4. – С. 825–834. – 1,3 / 0,72 п.л**.**

в переводной версии журнала:

Kungurova O. A. Zr-P-modification of the γ-Al_2O_3 support of cobalt-containing catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis / O. A. Kungurova, N. V. Shtertser, E. Y. Gerasimov, N. V. Dorofeeva, O. V. Vodyankina, A. A. Khassin // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – Vol. 64, is. 4. – P. 825–834. – DOI: 10.1007/s11172-015-0940-4

5. **Кунгурова О. А.** Влияние добавок Zr и P на формирование активной поверхности Co/Al_2O_3 катализаторов процесса Фишера–Тропша / О. А. Кунгурова, О. И. Сидорова, Н. В. Дорофеева, О. В. Водянкина // Вестник Томского государственного университета. – 2012. – № 364. – С. 234–237. – 0,45 / 0,27 п.л.

Патент Российской Федерации:

6. **Пат. 2610523 Российская Федерация, МПК7 B01 J37/02, B01 J37/16, B01 J21/02, B01 J23/46, B01 J23/89.** Способ приготовления катализатора получения углеводородов из синтез-газа и способ его использования / **Хасин А. А.**, Кунгурова О. А., Чермашенцева Г. К., Штерцер Н. В., Сименцова И. И., Емельянов В. А., Воробьев В. А.; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (RU). – № 2015146618, заявл. 28.10.2015 ; опубл. 13.02.17, Бюл. № 5. – 12 с. : ил. – 0,8 / 0,45 п.л.

Публикации в других научных изданиях:

7. **Kungurova O. A.** δ-Alumina supported cobalt catalysts promoted by ruthenium for Fischer-Tropsch synthesis / O. A. Kungurova, N. V. Shtertser, G. K. Chermashentseva, O. V. Vodyankina, A. A. Khassin // IV Scientific conference «Boreskov readings», dedicated to the 110th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov : abstracts. Novosibirsk, April 19–21, 2017. – Novosibirsk, 2017. – P. 138. – 0,08 / 0,05 п.л.

8. **Кунгурова О. А.** Ru-промотированные кобальталюминиевые катализаторы синтеза Фишера-Тропша / О. А. Кунгурова, Н. В. Штерцер, Г. К. Чермашенцева, О. В. Водянкина, А. А. Хасин //

Роскатализ : сборник тезисов III Российского конгресса по катализу. Нижний Новгород, 22–26 мая 2017 г. – Новосибирск, 2017. – С. 125–126. – 0,09 / 0,05 п.л.

9. **Кунгурова О. А.** Кинетика и механизм восстановительной активации Ru- промотированных Co-Al_2O_3 катализаторов синтеза Фишера-Тропша / О. А. Кунгурова, Н. В. Штерцер, С. В. Черепанова, Е. Г. Коэмец, А. А. Хасин // Химия под знаком Сигма : исследования, инновации, технологии : труды V Всероссийской научной молодёжной школы-конференции. Омск, 15–20 мая 2016 г. – Омск, 2016. – С. 125–126. – 0,18 / 0,11 п.л.

10. **Kungurova O. A**. Reductive activation of the Ru-promoted Co-Al catalyst: kinetics and mechanism / O. A. Kungurova, N. V. Shtertser, E. G. Koemets, S. V. Cherepanova, A. A. Khassin // Catalysis : from science to industry : proceedings of IV International scientific school-conference for young scientists in memory of Professor L.N. Kurina. Tomsk, October 23–27, 2016. – Tomsk, 2016. – P. 88. – 0,06 / 0,03 п.л

11. **Kungurova O. A.** Influence of ruthenium content in Co-Al Fischer-Tropsch catalyst on kinetics of cobalt reduction / O. A. Kungurova, N. V. Shtertser, M. P. Demeshkina, A. A. Khassin // Catalysis : Balancing the use of fossil and renewable resources : abstracts of XII European Congress on Catalysis. Kazan, August 30 – September 04, 2015. – Novosibirsk, 2015. – P. 712–713. – 0,13 / 0,08 п.л.

12. **Кунгурова О. А.** Кинетика восстановления Co-Ru-Al_2O_3 катализаторов синтеза Фишера-Тропша / О. А. Кунгурова, Н. В. Штерцер, С. В. Черепанова, А. А. Хасин // XXXIII Всероссийский симпозиум молодых учёных по химической кинетике : тезисы докладов. Пансионат «Березки», Московская область, 16–19 ноября 2015 г. – Москва, 2015. – С. 35. – 0,05 / 0,03 п.л.

13. **Кунгурова О. А.** Влияние способа синтеза кобальтсодержащих материалов гидрирования на процесс формирования частиц Co^0 / О. А. Кунгурова, Н. В. Дорофеева, О. В. Водянкина // Химия под знаком Сигма : исследования, инновации, технологии : труды IV Всероссийской научной молодежной школы-конференции. Омск, 12–18 мая 2014 г. – Новосибирск, 2014. – С. 182–183. – 0,15 / 0,09 п.л.

14. **Кунгурова О. А.** Влияние метода приготовления Co-Al катализаторов синтеза Фишера-Тропша и модифицирования P и Zr на формирование активного состояния / О. А. Кунгурова, Н. В. Дорофеева, О. В. Водянкина, О. И. Сидорова, А. А. Хасин // Роскатализ : сборник тезисов II Российского конгресса по катализу. Самара, 02–05 октября 2014 г. – Новосибирск, 2014. – Т. II. – С. 66. – 0,05 / 0,03 п.л.

15. **Kungurova O. A.** Effect of ruthenium promotion on the reduction of Co-Al Fischer-Tropschcatalyst / O. A. Kungurova, N. V. Shtertser, M. P. Demeshkina, A. A. Khassin // Catalysis : from science to industry : proceedings of III International scientific school-conference for young scientists. Tomsk, October 26–30, 2014. – Tomsk, 2014. – P. 82. – 0,09 / 0,05 п.л.

Издание подготовлено в авторской редакции

Отпечатано в типографии ООО «АлКом»,
634054, г.Томск, ул. Мокрушина, 1а

Заказ № 3587 от «19» декабря 2017 г. Тираж 100 экз.