

На правах рукописи



БУРЦЕВ АЛЕКСАНДР АЛЕКСЕЕВИЧ

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

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискания ученой степени
кандидата химических наук

Москва
2021

Работа выполнена в лаборатории катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель:

Черняк Сергей Александрович

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБОУ ВО Химический факультет Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова (МГУ)

Официальные оппоненты:

Бадамшина Эльмира Рашатовна

Доктор химических наук, профессор, зам. директора ФГБУН «Институт проблем химической физики РАН»

Дьячкова Татьяна Петровна

Доктор химических наук, профессор ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

Ведущая организация:

ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук»

Защита состоится «28» апреля 2021 года в 15.00 на заседании Диссертационного Совета ИОНХ.02.00.04 при ИОНХ РАН по адресу 119991 г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр-т, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и на сайте <http://www.igic.ras.ru>.

Автореферат разослан « » марта 2021 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

М.А. Рюмин



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

Фундаментальной проблемой, в рамках которой выполнена работа, является разработка эффективных подходов к получению синтетических углеводородов как

альтернативе добычи и переработке нефти. В рамках данной проблемы, **целью работы** является выявление каталитических характеристик и структурных трансформаций системы кобальт-углеродные нанотрубки (УНТ) при длительных испытаниях и регенерации.

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

- Синтез УНТ и оптимизация методик их модификации кислородными и азотсодержащими функциональными группами.
- Синтез и комплексный физико-химический анализ катализаторов на основе соединений кобальта и модифицированных УНТ.
- Длительные испытания катализаторов в ПФТ в условиях, приближенных к промышленным.
- Определение эволюции физико-химических характеристик катализаторов и их носителей на всех этапах подготовки и испытания в ПФТ.
- Сравнительный анализ каталитических систем на основе азот-содержащих УНТ, синтезированных разными способами.
- Разработка оптимальных условий регенерации катализаторов.
- Определение эффективных энергий активации побочных реакций, протекающих при использовании катализаторов на основе УНТ.

Научная новизна. В работе впервые получены данные о структурных трансформациях и стабильности каталитических систем Со/УНТ в процессе Фишера-Тропша в условиях, приближенных к промышленным. Показана эволюция физико-химических свойств и характеристик углеродного носителя на стадиях приготовления, активации и испытания катализатора. Найдены условия активации, при которых не разрушается структура носителя. Применение комплекса физико-химических методов исследования позволило определить основные процессы, приводящие к снижению каталитической активности. Сформулированы оптимальные условия регенерации для систем Со/УНТ. Впервые рассчитаны эффективные энергии активации реакций образования метана и углекислого газа в ПФТ на УНТ-содержащих катализаторах в зависимости от степени функционализации носителя и размера частиц металла.

Практическая значимость работы. Долгосрочные (до 3 недель) испытания каталитических систем Со/УНТ позволили получить данные об их стабильности и дезактивации. Такие результаты дают возможность приблизить внедрение отечественных каталитических систем на основе УНТ в промышленность. Предложенные методики

регенерации позволяют сохранить целостность углеродного носителя, что должно снизить стоимость его использования и обеспечить максимальный выход продуктов.

На защиту выносятся следующие положения:

- результаты физико-химических исследований структуры, морфологии и текстуры окисленных и азот-замещённых УНТ и кобальтовых катализаторов на их основе;
- стабильность катализаторов Co/УНТ в ПФТ;
- схемы структурных изменений катализаторов и носителей на стадиях синтеза, активации, испытания и регенерации катализаторов
- новые методики регенерации катализаторов;
- сравнительный анализ структуры и каталитических свойств систем на основе УНТ, модифицированных азотными функциональными группами различной природы;
- оценочные величины энергий активации побочных реакций образования метана и конверсии водяного газа в системах на основе УНТ.

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

Личный вклад автора заключается в синтезе носителей и катализаторов на основе УНТ, функционализации полученных материалов кислородными группами, допировании УНТ атомами азота, длительных каталитических испытаниях систем Co/УНТ в процессе гидрирования СО на установке высокого давления, а также в обработке и обсуждении полученных результатов – их объяснении и сравнении с литературными данными.

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

Публикации. По материалам работы опубликовано 4 статьи в журналах из списка ВАК, WoS и Scopus.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), выводов, списка цитированной литературы и приложений. Работа изложена на 110 страницах, включает 37 рисунков, 13 таблиц, 186 ссылок в списке литературы, 7 приложений.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «физическая химия» в пунктах: 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; 5. Изучение физико-химических свойств систем при взаимодействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений; 10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции; 11. Физико-химические основы химической технологии.

Список сокращений

ПФТ- процесс Фишера-Тропша;

УНТ- углеродные нанотрубки, N-УНТ- углеродные нанотрубки допированные азотом; O-УНТ – окисленные углеродные нанотрубки; N-УНТ-O – окисленные углеродные нанотрубки допированные азотом; N-УНТ-O_{пост} – окисленные углеродные нанотрубки легированные азотом, полученные методом постдопирования;

X_{co} – конверсия CO; TOF– частота оборотов реакции;

ИП – индукционный период.

УНТ-N₂/УНТ-H₂ – носитель после отжига/восстановления; УНТ_p-H₂ – носитель, регенерированный восстановительным методом; УНТ_p-O₂ – носитель, регенерированный окислительным методом; УНТ_p-H₂-ПФТ – носитель, регенерированный восстановительным методом и вновь испытанный в ПФТ; УНТ-X – носитель, отработанный определенное время (где X – время синтеза 50-500ч.)

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной тематики исследования, сформулированы цели диссертационной работы. Показаны также научная новизна и практическая значимость работы.

Обзор литературы. В разделах 1.1-1.9 приведено общее описание ПФТ. Показано, какие катализаторы, промоторы и носители используются в промышленности, а также изложены причины применения того или иного катализатора/носителя. В этих разделах, в том числе, продемонстрированы свойства углеродных наноматериалов (УНМ) и методики их обработки, позволяющие рассматривать их в качестве перспективных носителей для катализаторов выбранных процессов. Показаны преимущества и недостатки при использовании оксидных и углеродных носителей, причины дезактивации катализаторов ПФТ. При этом выявлена противоречивость мнений об основной причине снижения активности. В связи с этим сделан вывод о необходимости подробного изучения процесса дезактивации и регенерации катализаторов Со/УНТ.

В **экспериментальной части** приведены способы приготовления УНТ; модификация УНТ атомами кислорода и азота; приготовление катализаторов на основе углеродных материалов; методики проведения физико-химических исследований и описание применённого оборудования.

Синтез УНТ. Многостенные УНТ и N-УНТ синтезировали методом каталитического пиролиза гексана (ацетонитрила в случае N-УНТ) из газовой фазы в присутствии порошкового катализатора Со-Мо/МgО при температуре 750°C. Для *функционализации носителей* образцы УНТ и N-УНТ подвергали обработке концентрированным раствором

HNO_3 при кипячении, время обработки 7 и 1 ч, соответственно. Образцы УНТ-О и N-УНТ-О. Носители, предназначенные для определения энергий активации образования метана и CO_2 , приготавливались отдельно. Для этого исходные УНТ подвергали обработке азотной кислотой в течение 1, 3 и 15 часов. Образцы: «СоУНТч», «СоУНТ_{ок1}», «СоУНТ_{ок3}», «СоУНТ_{ок15}». Образец «N-УНТ_{пост}» получали путем

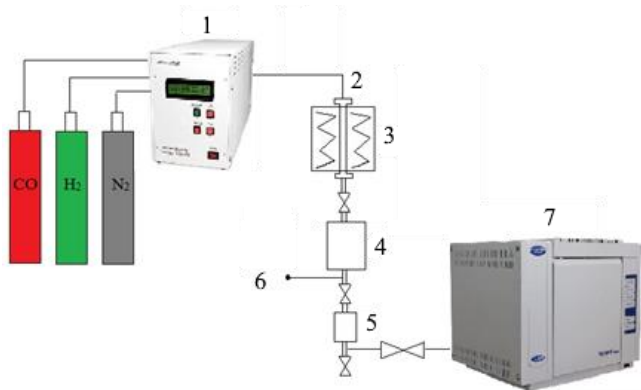


Рисунок 1 – схема каталитической установки высокого давления 1) формирователь потоков, 2) реактор, 3) печь, 4) холодильник, 5) сепаратор, 6) место отбора проб, 7) хроматограф

пропускания аммиака через УНТ-О при 400°C. Кобальтовые катализаторы готовили методом пропитки носителя спиртовым раствором расчётного количества $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Полученные катализаторы обозначали как «xCo/S», где X - количество кобальта (15, 20 и 30 %), S – обозначение носителя.

Каталитические испытания в процессе Фишера-Тропша проводили на установке высокого давления (рис. 1), в условиях: $T = 220^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ атм., скорости потоков газов $\text{H}_2:\text{CO}:\text{N}_2=40:20:10$ мл/мин. Катализатор предварительно отжигали от нитрата в кварцевом реакторе. Восстановление катализатора вели в установке высокого давления, для этого в реактор помещали 1 г катализатора, смешанного с кварцем, затем восстанавливали в токе $\text{H}_2:\text{N}_2=30:30$ при 350°C в течение 8 часов, затем охлаждали до 170°C , повышали давление в установке синтез-газом до 20 атм. и нагревали ($1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) до 220°C . Азот использовали в качестве внутреннего стандарта. Продукты реакции исследовали на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000М «Мета-хром», Россия.

Для анализа образцов использовали комплекс физико-химических методов исследования: ПЭМ, РФЭС, низкотемпературная адсорция азота, РФА, термический анализ с масс-спектрометрией отходящих газов и ТПВ.

Обсуждение результатов. Разделы 3.1-3.2 посвящены синтезу и модификации поверхности УНТ, а также получению катализаторов на основе окисленных УНТ. Обнаружено, что при окислении УНТ увеличивается площадь поверхности и объем пор, что связано с раскрытием каналов трубки и разрывом самих трубок по местам дефектов,

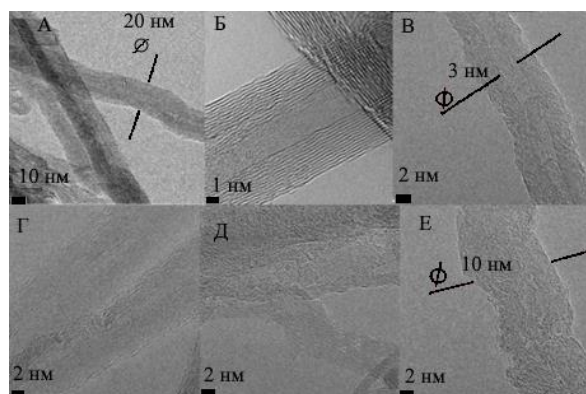


Рисунок 2 – микрофотографии ПЭМ чистых (а-б) УНТ и О-УНТ (в-е).

одновременно с этим значительно уменьшился радиус пор, ввиду образования микропор. Содержание кислорода определяли методом РФЭС. Обнаружено, что после окисления наблюдалось значительное увеличение количества кислорода (до 9 ат. %) на поверхности носителя. На поверхности О-УНТ присутствовали в основном карбоксильные и гидроксильные группы.

Для определения размеров и структуры УНТ использовали метод ПЭМ (рис. 2). Определено, что внешний диаметр окисленных и чистых углеродных нанотрубок составляет в среднем 10-20 нм, а ширина внутреннего канала в обоих случаях не превышает 5 нм. Также замечено, что УНТ-О имеют дефектную структуру, тогда как УНТ обладают ровной, не шероховатой поверхностью. На УНТ-О обнаружены многочисленные разрывы слоев внешней части трубок. Таким образом окисление УНТ привело к модификации поверхности значительным количеством дефектов и функциональных групп.

Наличие значительного количества кислородсодержащих фрагментов и краевых атомов углерода должно способствовать стабилизации металлических частиц кобальта на поверхности УНТ.

Кобальтовые катализаторы, нанесённые на УНТ-О, синтезировали методом пропитки

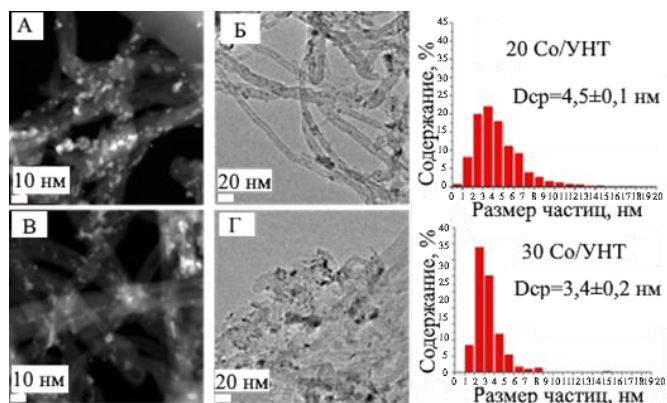


Рисунок 3 – микрофотографии ПЭМ и распределение частиц катализаторов

20 и 30%. По данным ПЭМ оба образца обладают высокой дисперсией и не содержат крупных агломератов кобальта на поверхности носителя. Распределение частиц имеет мономодальный характер, а диаметр кристаллитов преимущественно находится в пределах от 1 до 10 нм с максимумом при 2-5 нм (рис. 3). По данным РФА в обоих отожженных катализаторах обнаружены фазы оксида кобальта Co_3O_4 , и УНТ (рис. 4).

Профили ТПВ условно можно разделить на три температурных диапазона, что характерно для систем $\text{Co}/\text{УНТ}$. Концентрация Co на поверхности катализатора не влияет

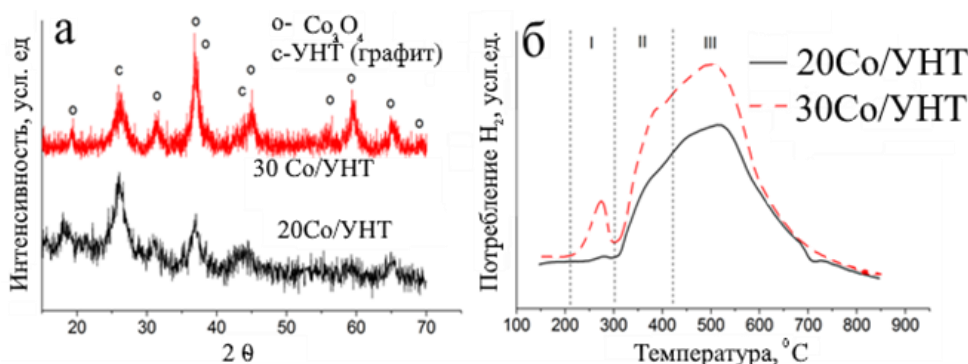


Рисунок 4 – данные для отожжённых катализаторов $20\text{Co}/\text{УНТ}$ и $30\text{Co}/\text{УНТ}$: а – рентгенограмма, б – кривые ТПВ

с массовым содержанием кобальта 20 и 30%. По данным ПЭМ оба образца обладают высокой дисперсией и не содержат крупных агломератов кобальта на поверхности носителя. Распределение частиц имеет мономодальный характер, а диаметр кристаллитов преимущественно находится в пределах от 1 до 10 нм с максимумом при 2-5

на положение пиков восстановления обоих образцов (рис. 4б). Пик при 260°C в образце $30\text{Co}/\text{УНТ}$ и отсутствие такового у 20% катализатора связан с разложением нитрата кобальта. Частицы Co_3O_4 ,

слабо взаимодействующие с носителем, восстанавливаются при низких температурах $200\text{--}300^\circ\text{C}$ (диапазон I). Меньшие частицы Co_3O_4 в $20\text{Co}/\text{УНТ}-\text{N}_2$ сильнее взаимодействовали с носителем, чем частицы в $30\text{Co}/\text{УНТ}-\text{N}_2$, что привело к менее выраженному пику поглощения. Диапазон II ($300\text{--}450^\circ\text{C}$) соответствует восстановлению большинства частиц оксида кобальта до металлического состояния, в то время как самые маленькие наночастицы CoO полностью восстанавливаются только в диапазоне III. Кроме того, в диапазоне III наблюдается также метанирование дефектов УНТ и разложение остаточных

кислородных функциональных групп с выделением CO или CO₂ и дальнейшим их восстановлением до метана.

Раздел 3.3 посвящен каталитическим испытаниям катализаторов в условиях максимально приближенным к промышленным в течение 50-500 часов (рис. 5).

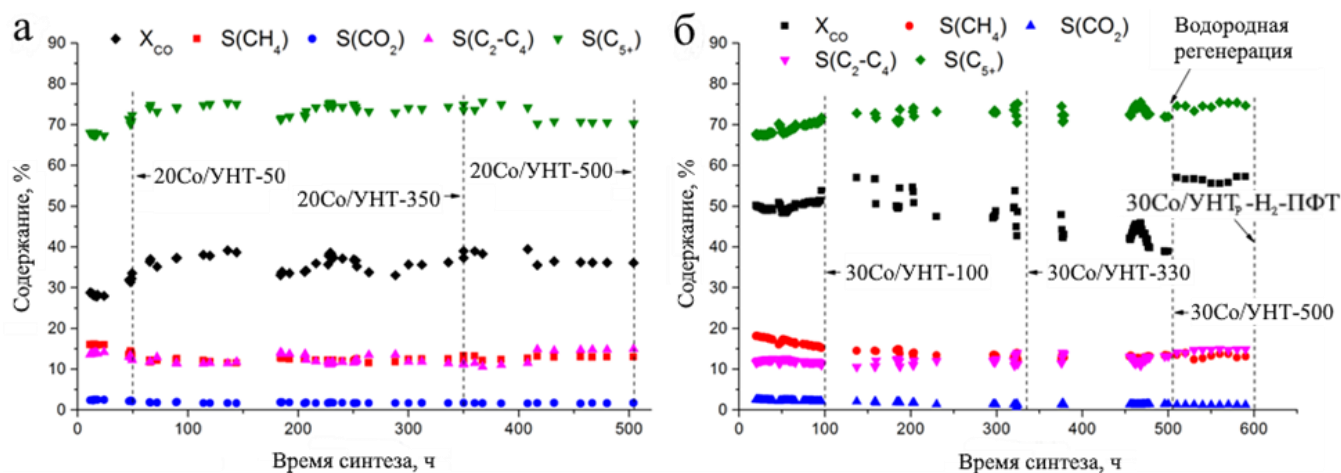


Рисунок 5 – временные зависимости конверсии и селективности для катализаторов:
 а) 20Co/УНТ б) 30Co/УНТ

Активность 20% катализатора была стабильной в интервале 50-350 ч. реакции, и в течение третьей недели наблюдалось лишь небольшое её снижение. На катализаторе 30Co/УНТ замечена дезактивация после 300 часов синтеза. Оба катализатора имеют индукционный период (ИП), который в случае 20% катализатора вдвое короче, чем у 30% образца. ИП связан с ростом частиц до оптимального значения 6-8 нм. Длительность ИП обусловлена более низким изначальным размером частиц Co в системе. Увеличение селективности по C₅₊ и уменьшение по CH₄ на начальном этапе объясняется ростом размера кристаллитов металла. Селективность легких фракций углеводородов C₂-C₄ в обоих случаях оставалась стабильной в течение 500 часов проведения испытаний, и составила ~ 10%. Замечено, что образование CO₂ в обоих случаях незначительно и оставалось постоянным на уровне 2%. Напротив, количество метана при испытании системы 30Co/УНТ выше, чем у 20% катализатора, что связано с большей активностью, однако селективность CH₄ менялась более интенсивно и со временем снизилась с 19% до 12%. Высокое начальное значение количества метана в продуктах объясняется наличием более мелких частиц кобальта в образце, что подтверждается методом ПЭМ (рис. 6). В 20% катализаторе размер частиц не изменился после окончания ИП до конца второй недели, но заметно увеличился в течение последних 150 ч испытания (рис. 6г-и). Это не привело к значительному снижению конверсии CO, что обусловлено изменениями в

распределении частиц кобальта по размерам (рис. бм): содержание менее активных частиц

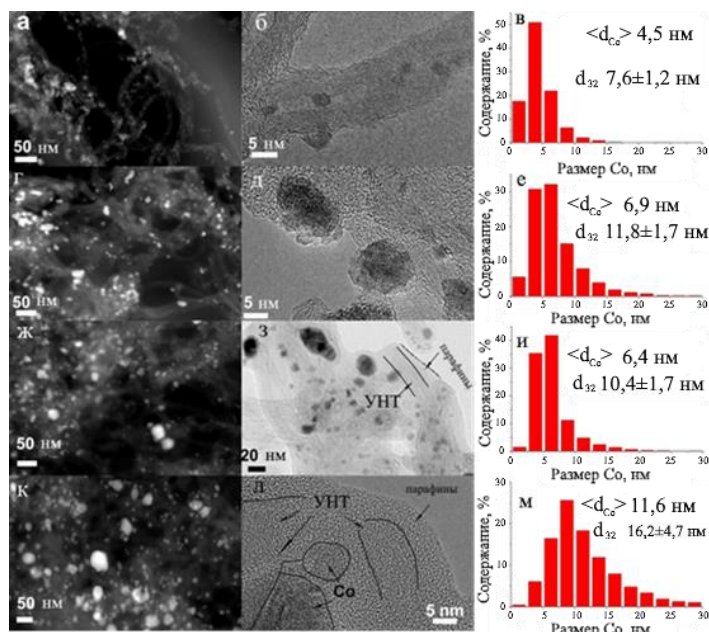


Рисунок 6 – микрофотографии ПЭМ и распределения частиц для катализатора а-в) 20Co/UHT-H₂, г-е) 20Co/UHT-50, ж-и) 20Co/UHT-350, к-м) 20Co/UHT-500

Изображения ПЭМ отработанного катализатора показывают образование агломератов из мелких частиц (рис. бд), что также подтверждает слияние.

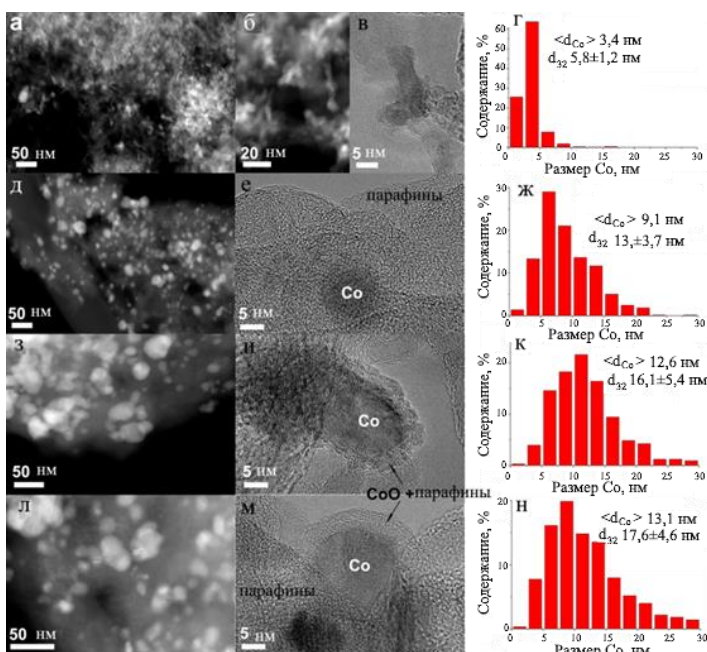


Рисунок 7 – микрофотографии ПЭМ и распределения частиц для катализатора а-г) 30Co/UHT-H₂, д-ж) 30Co/UHT-100ч, з-к) 30Co/UHT-350ч, л-н) 30Co/UHT-500ч

спекание 30% образца обнаружено в течение первых двух недель ПФТ. Первоначально, так же как и для 20Co/UHT, исчезли частицы менее 5 нм (рис. 8а-ж), вследствие чего

2,5–5,0 нм значительно уменьшилось, компенсируя снижение общей площади поверхности металла. Основываясь на построенных гистограммах, можно предположить, что коалесценция является доминирующим механизмом спекания в системе 20Co/UHT. В случае созревания по Оствальду должно происходить образование, как крупных кристаллитов, так и мелких наночастиц. Вместе с тем, в настоящей работе наблюдается исчезновение более мелких частиц и увеличение числа более крупных.

В восстановленном 30% катализаторе наблюдалась анизотропия формы частиц (рис. 7а-в), но в отработанных катализаторах преобладали в основном сферические кристаллиты (рис. 7д,и,м). Такая удлиненная форма частиц в свежем катализаторе обусловлена высокой концентрацией металла и взаимодействием между кобальтовыми соединениями и функциональными группами на поверхности носителя, а жесткие условия ПФТ превращают эти частицы в более стабильные сферические кристаллиты. Наиболее интенсивное

увеличилась как конверсия, так и селективность. Методом ПЭМ (рис. 7н) также обнаружено, что после длительных испытаний в 30% образце присутствует значительное количество (~12%) крупных частиц размером >20нм, тогда как в системе 20Co/УНТ их количество составило порядка 5% (рис. 7м). На этапах активного роста размера кобальта (до 350 ч), по-видимому, доминировал механизм коалесценции (рис. 7з-к), в то время как после 500 ч синтеза обнаружена более значительная часть частиц размером менее 5–7,5 нм (рис. 7н). Это свидетельствует о смене механизма спекания с коалесценции на Оствальдское созревание. Такой эффект вызван также накоплением вязких тяжелых продуктов в катализаторе и ограничениями миграции для частиц кобальта. В то же время диффузия атомов кобальта, по-видимому, не зависит от осаждения парафинов. Наиболее интенсивная дезактивация 30Co/УНТ наблюдалась в течение третьей недели испытания, когда спекание частиц было не таким интенсивным. Это связано с блокировкой активных центров критическим количеством вязких продуктов и, возможно, аморфным углеродом.

Конверсия СО и, следовательно, концентрация воды в реакционной смеси в случае 30Co/УНТ была выше, вследствие чего рост частиц также должен был ускоряться. Кроме того, более высокое содержание металла при близком исходном размере частиц привело к уменьшению расстояния между кристаллами, что также усилило спекание. Таким образом, укрупнение кобальта в ПФТ идет по двум разным механизмам, в зависимости от стадии

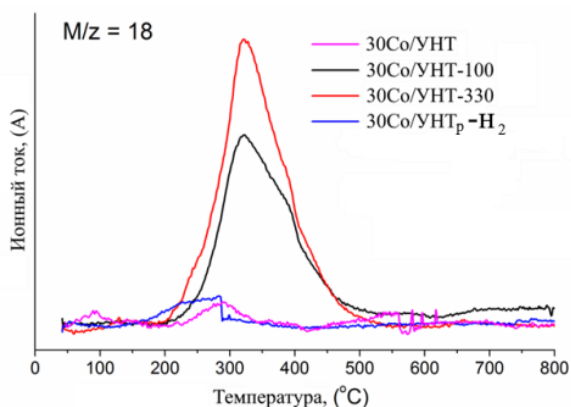


Рисунок 8 - Кривые ТГА-МС сигнала $m/z=18$

соответствует горению тяжелых продуктов ПФТ при ~ 300–400°C, и его интенсивность увеличивается с увеличением времени синтеза.

В таблице 1 представлены характеристики катализаторов на разных стадиях ПФТ. Для определения параметров ТОФ использовали средневзвешенный диаметр частиц (d_{32}), рассчитанный по формуле Заутера. Показатели активности и ТОФ оказались близкими для обоих катализаторов, несмотря на разную концентрацию кобальта. Сильно окисленные

процесса, а также от количества воды и тепла в системе, причём механизмы эти могут реализовываться как по отдельности, так и одновременно.

Процесс зауглероживания катализаторов парафинами исследовали методом ТГА-МС. Пик кривой для m/z 18 (вода), наблюдаемый для отработанных катализаторов (рис. 8),

УНТ обладают высокой «ёмкостью» и способностью к дисперсии металла, поэтому даже при высокой нагрузке весь кобальт может быть эффективно распределен по поверхности носителя. Как видно из таблицы 1, значение TOF для 20% катализатора росло на всем протяжении синтеза, что связано с ростом частиц Co.

Таблица 1 - сравнительная характеристика катализаторов

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

Методом РФА в образце 20Co/УНТ после ИП обнаружен преимущественно металлический кобальт и небольшое количество фазы *hcp*-Co (рис. 9а), которая, по всей видимости, превратилась в карбид после 500 часов синтеза (рис. 9б) ввиду более высокой

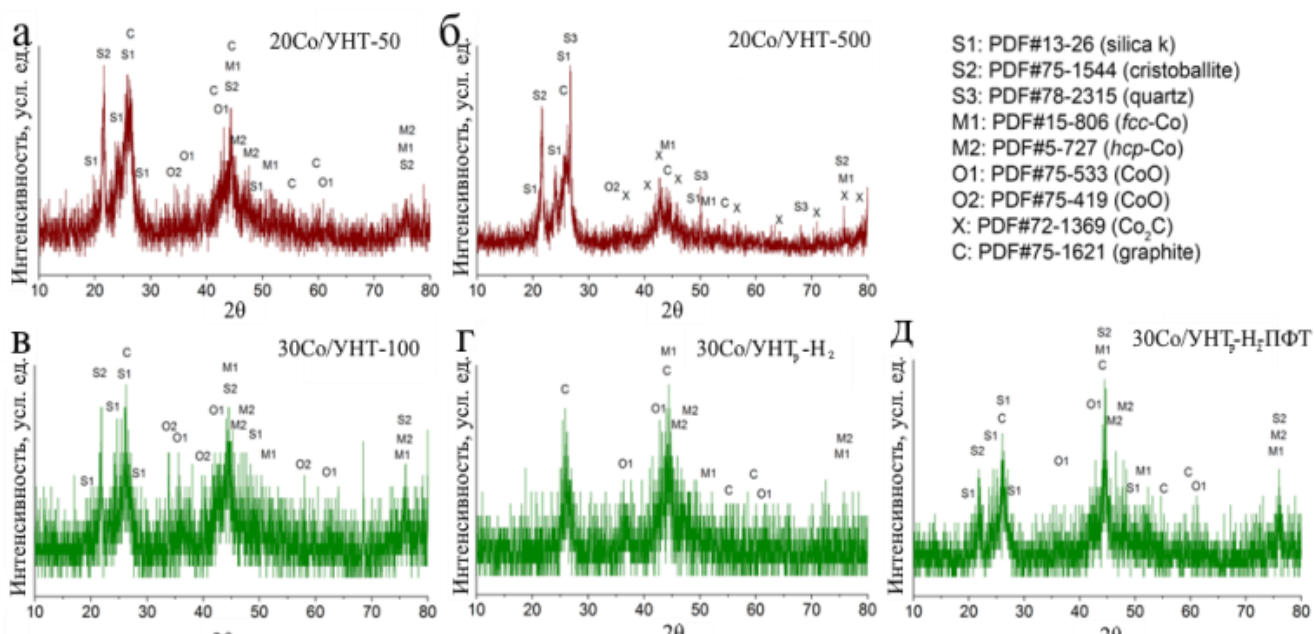


Рисунок 9 - Рентгенограммы использованных и регенерированных катализаторов 20Co/УНТ (а, б) и 30Co/УНТ (с-е).

активности и дефектности поверхности гексагональных кластеров Co. Вместе с тем, рентгенограммы РФА довольно шумные для того чтобы полностью исключить присутствие пиков *hcp*-Co. В данной работе не наблюдалось заметной дезактивации в системе 20Co/УНТ, несмотря на образование карбида, что противоречит литературным данным. Вероятно, до того, как производительность катализатора начнет снижаться, в системе должно быть накоплено значительное количество карбида. В образце 30Co/УНТ после прохождения ИП также обнаружена фаза гексагонального кобальта (рис.9в). Также в этом катализаторе она зафиксирована и после регенерации, и после повторных испытаний (рис. 9г,д).

При исследовании жидких продуктов реакции с помощью газовой хроматографии определен их состав и количество. Преимущественно это предельные углеводороды линейного строения. Также получены твердые парафины. Обнаружено, что фракционный состав продуктов заметно различается в зависимости от загрузки кобальта. При испытании 20% катализатора в продуктах преобладали более легкие – бензиновая и дизельная фракции, тогда как 30% образец оказался более селективен к твердым парафинам. Это связано с большей активностью системы 30Co/УНТ, а также с облегчённой реадсорбцией интермедиатов ввиду близости частиц кобальта друг к другу. Небольшое увеличение вероятности роста цепи α в первые часы синтеза замечено в обоих случаях и обусловлено ростом размера частиц металла на поверхности. После выхода в стационарный режим α оставалась постоянной и принимала высокое значение 0,9 для обоих образцов.

Раздел 3.4 посвящен изучению процесса эволюции носителя катализатора на всех этапах его жизни. Углеродные материалы могут частично или полностью разрушаться при температурах выше 350–400°C в таких агрессивных средах, как воздух и водород, что приведет к потере структурированности носителя и к снижению каталитических характеристик. В связи с этим, все образцы УНТ на этапах приготовления катализатора исследовали методами КР-спектроскопии, РФЭС и низкотемпературной адсорбции азота.

Обнаружено, что во время отжига, по данным РФЭС, удаляется значительная часть кислородных групп с его поверхности (рис. 10). Окисленные УНТ содержали

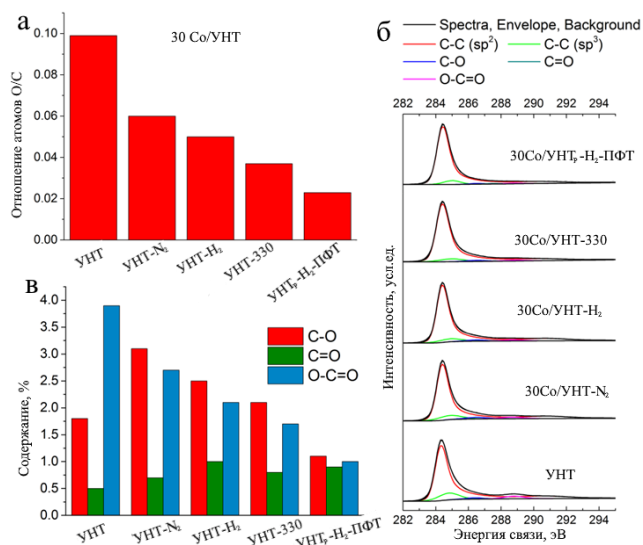


Рисунок 10 - Данные РФЭС для подложки 30% катализатора Co: а) атомное отношение O/C, б) спектры C1s, в) атомные концентрации типов окисленного углерода, рассчитанные по спектрам C1s

преимущественно карбоксильные группы (рис. 10б,в), которые являются наиболее лабильными и разлагаются при низких температурах. Уменьшение кислорода в носителе при отжиге связано с удалением карбоксильных групп с образованием CO₂. Интересно отметить, что концентрация групп C–O увеличивалась во время отжига, что может быть результатом превращения карбоксилатов в лактоны, гидроксилы или простые эфиры. Дальнейшая обработка катализатора постепенно снижала содержание как карбоксильных, так и гидроксильных групп, а поверхность носителя после

регенерации и повторного испытания содержала ~ 20% от исходного кислорода. Вместе с тем, потеря функциональных групп во время катализа не так критична для стабильности системы, так как свою главную функцию группы выполняют на стадии пропитки носителя: они координируют ионы кобальта и равномерно распределяют соль по подложке. А стабильность же в данной системе по большей части отвечают дефекты поверхности.

Для описания структурных изменений углеродных материалов использовали математическую обработку спектров КР. УНТ изучали на всех этапах подготовки и испытаний катализатора. Соотношения I_{D1}/I_G, I_{D3}/I_G и I_{D4}/I_G (первое отвечает за количество краевых атомов углерода в графеновой структуре, а последние два – за содержание аморфной фракции и дефектов упаковки) не изменялись после отжига и восстановления катализатора (рис. 11а,б). Отсутствие изменений соотношения I_{D1}/I_G говорит о том, что температура 350°C является подходящей для этапа восстановления оксида кобальта в отличие от 400°C, при которых ранее наблюдалось травление поверхности носителя водородам в местах локализации частиц металла. В то же время, отношение I_{D2}/I_G которое отвечает за наличие малых функционализированных графеновых кластеров на поверхности УНТ, несколько уменьшилось после разложения нитрата и активации

катализатора, что отражает удаление кислородных групп и фрагментов из верхнего слоя нанотрубок. Вклад полос D₃ и D₄, приписываемых аморфному углероду, гораздо более заметен в спектрах КР носителя после ПФТ (рис. 11б), что объясняется образованием парафинов во время каталитического процесса. Интересно, что по данным РФЭС не обнаружено какого-либо увеличения количества sp³ атомов углерода в УНТ после ПФТ (рис. 11б). Таким образом, обработка толуолом не позволяет полностью удалить парафины. В результате поверхностно-чувствительный метод РФЭС не может обнаружить твердые продукты ПФТ в объеме УНТ в отличие от объемно-чувствительного метода КР.

В работе проводили регенерацию отработанных катализаторов отжигом на воздухе с последующим восстановлением (окислительная регенерация) и прямым восстановлением (восстановительная регенерация). Спектры КР носителей 30% катализатора после регенерации демонстрируют полное удаление парафинов с катализатора как при окислительном, так и восстановительном методе, что согласуется с данными ТГА-МС (рис. 8). Кроме того, параметры КР-спектров носителя после окислительной регенерации близки к параметрам после активации, что свидетельствует о неразрушающем характере

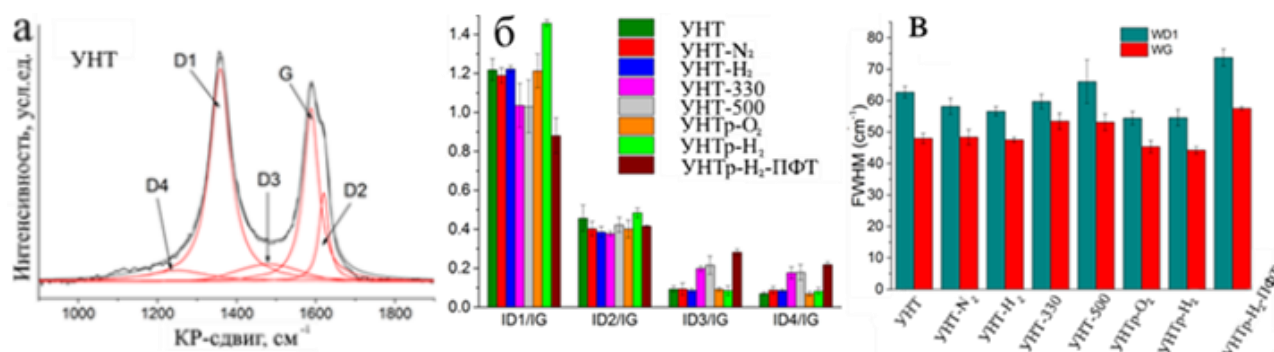


Рисунок 11 - Отношение интенсивности линий D/G носителей на разных этапах приготовления и синтеза катализатора 30Co/УНТ. окислительной обработки. В то же время соотношение I_{D1}/I_G заметно увеличилось после восстановительной регенерации (рис. 11б). Разницу в соотношении I_{D1}/I_G для УНТ после восстановительной и окислительной регенерации можно объяснить присутствием парафинов во время гидрирования в первом случае. Скорее всего, водородная обработка катализатора в присутствии твердых продуктов ПФТ инициировала образование графитоподобной сажи. Тем не менее, активность катализаторов полностью восстанавливается после восстановительной регенерации. Для предотвращения увеличения дефектности рекомендуется произвести предварительную продувку реактора азотом при 250–350°C.

На рисунке 11в видно, что значения полуширины полосы G довольно близки для катализаторов до и после активации и регенерации, что говорит о правильно подобранных условиях этих процессов. Полуширина полосы D1 несколько уменьшилась после отжига и восстановления свежего катализатора из-за удаления функциональных групп и структурирования краев графенового слоя, при этом значительно выросла после ПФТ из-за осаждения продуктов.

Раздел 3.5 посвящен процессу регенерации катализаторов. Как уже было упомянуто ранее, в данной работе исследованы два метода обработки: окислительный и восстановительный. Для правильного подбора идеальных условий окислительной

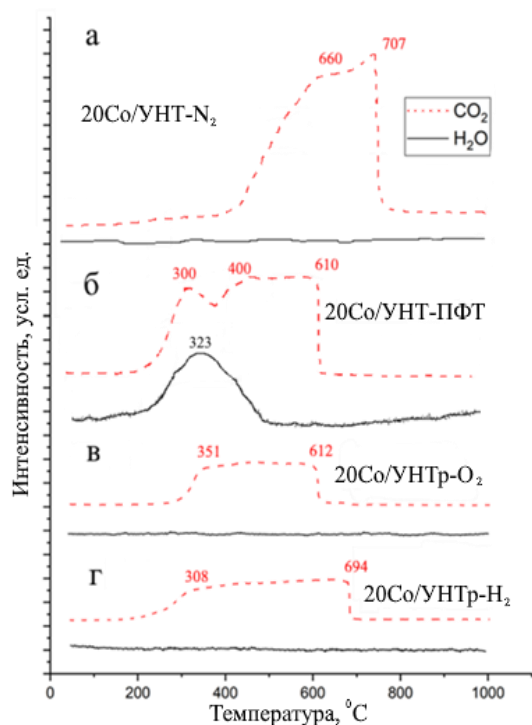


Рисунок 12 – данные ТГА-МС 20% образца а) свежий, б) отработанный, в) после окислительной регенерации, г) после восстановительной регенерации

регенерации, отработанный катализатор предварительно исследовали методом термического анализа для определения температуры сгорания твёрдых продуктов процесса (рис. 12б). Из рисунка видно, что сгорание происходит в интервале 200-450°C. Однако при температуре выше 400°C сгорает носитель, поэтому стадию отжига следует вести при 300-350°C. На предварительном этапе регенерации катализатор подвергали обработке гексаном. Обнаружено, что эта стадия не позволяет полностью удалить парафины с поверхности катализатора, в отличие от отжига в воздушной среде. Далее образец отжигали при 300°C на воздухе, а затем подвергали обработке в токе водорода при 350°C для восстановления оксидов кобальта до металла.

Восстановительную регенерацию проводили в один этап. После катализа образец вынимали из реактора, исследовали физико-химическими методами, а затем снова помещали в реактор. Затем непосредственно в реактор подавали водород при атмосферном давлении и 350°C в течение 4 часов. Для предварительных испытаний использовали катализаторы после двух недель испытаний, а затем применяли восстановительный подход к образцу, отработанному три недели. Такой обработки оказалось достаточно, чтобы восстановить активность до максимального значения (табл. 1, рис. 5б). Рентгенограммы

восстановленных и повторно протестированных катализаторов свидетельствуют о разложении карбидов при обработке водородом (рис.9г).

После применения обеих методик регенерации термический анализ

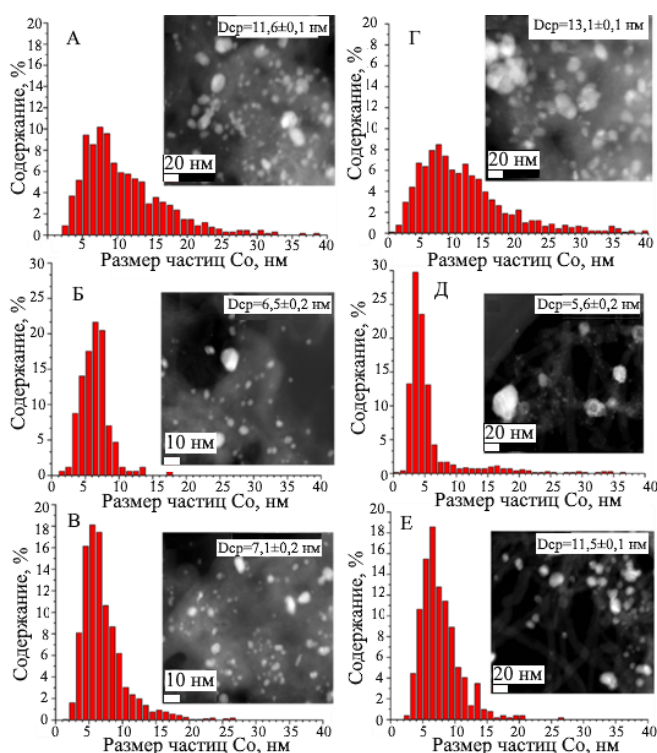


Рисунок 13 – микрофотографии ПЭМ отработанных (а,з), регенерированных окислительным методом (б,д), регенерированные водородом (в,е), 20Co/УНТ- (а,б,в) , 30Co/УНТ- (з,д,е).

продемонстрировал полное отсутствие пика выделения воды (рис. 8 и 12), что свидетельствует об удалении твёрдых продуктов. Вместе с тем замечено, что кривая выделения углекислого газа в образце 20Co/УНТр-Н₂ показывает выделения CO₂ в диапазоне 250-300°C (рис.12г). В этом интервале происходит сгорание продуктов карбонизации твёрдых продуктов, наличие которого подтверждено методом КР спектроскопии (рис. 11). Интересно, что окислительная регенерация способствует образованию мелких (<6 нм) частиц или их агломератов (рис.13 г-е). При этом уменьшения размера частиц не наблюдалось после восстановительной регенерации отработанного 20Co/УНТ

(рис.13а-в) в отличие от катализатора с более высокой концентрацией металла, в котором этот эффект выражен (рис. 7 ж-и). Известно, что частицы кобальта уменьшаются во время цикла окисления-восстановления, только если их диаметр больше критического размера ≈ 10–15 нм. Средние размеры частиц Co в отработанных катализаторах 20Co/УНТ-350 и 30Co/УНТ-330 составляли 6,4 и 12,6 нм соответственно, что объясняет полученные данные.

Таким образом, восстановительный метод имеет преимущество над окислительным а счёт одностадийности и возможности вести процесс непосредственно в самом реакторе. Вместе с тем, по данным КР-спектроскопии и термического анализа, при окислительной регенерации носитель не подвергается значительным изменениям, в отличие от восстановительной методики. Отработанный 500 часов катализатор 30Co/УНТ подвергли восстановительной регенерации и снова испытали в ПФТ в течение 100 часов. После

обработки показатели катализатора улучшились относительно исходных значений. Увеличение активности связано с удалением твердых парафинов с поверхности активных центров и пор носителя, а также за счет уменьшения среднего размера частиц кобальта. Также замечено, что доля крупных частиц, более 15 нм, в регенерированных образцах составляет менее 5%. Этот факт свидетельствует о том, что процесс спекания частиц кобальта имеет обратимый характер.

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

В случае сильного спекания металла температуру кислородной обработки следует увеличить, но не выше 300°C. Такие мягкие условия необходимы для того, чтобы структура носителя не подвергалась значительным изменениям. Если степень спекания в отработанном катализаторе низкая, то воздействие высокой температуры в воздушной среде может привести к образованию частиц размером менее 5 нм, что снижает активность катализатора.

Таким образом показано, что оптимальный выбор условий отжига, активации и регенерации катализаторов Co/УНТ позволяет максимизировать преимущества углеродного носителя и избежать проявления его недостатков.

Раздел 3.6 посвящен изучению влияние введения атомов азота в структуру УНТ на каталитические характеристики кобальтовых систем. Для этого приготовлены носители N-УНТ, N-O-УНТ и N-O-УНТ_{пост.}. Наиболее высокий показатель $S_{уд}$ и одновременно самый малый объем пор наблюдается в образце N-O-УНТ_{пост.} (Табл. 2). Так как этот образец получали обработкой газообразным аммиаком окисленных недопированных УНТ, то такие характеристики являются следствием превращения макро- и мезопор в микропоры при окислении исходных УНТ.

Таблица 2 - Текстуальные характеристики носителей, соотношение интенсивностей D и G линий в спектрах КР и соотношения атомных концентраций азота, кислорода и углерода, определенное методом РФЭС

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

По данным КР-спектроскопии видно, что степень дефектности значительно меняется при кислотной обработке и постдопировании, и увеличивается в ряду N-УНТ<O-N-УНТ<N-O-УНТ_{пост}, что связано с разным временем окисления носителя (0,1,7 ч соответственно) (Табл. 2, параметр I_D/I_G). Обнаружено, что образец N-УНТ содержал наибольшее количество азота (Табл. 2, параметр N/C). Окисление этого носителя привело к незначительному снижению содержания гетероатома (образец O-N-УНТ), при этом концентрация кислорода резко возросла. После постдопирования окисленных УНТ в образце N-O-УНТ_{пост} присутствовали заметные количества как азота, так и кислорода. Замечено, что N-УНТ содержит преимущественно графитный N, в то время как его окисление привело к образованию большого количества пиридинового азота и -NO₂ функциональных групп, полученных в результате окисления пиридинового, замещающего и графитного азота и нитрования углеродной поверхности. В образце после постдопирования обнаружено много амидного N, что соответствует взаимодействию карбоксильных групп с аммиаком.

На рис. 14 представлены результаты исследования катализаторов на азот-замещённых

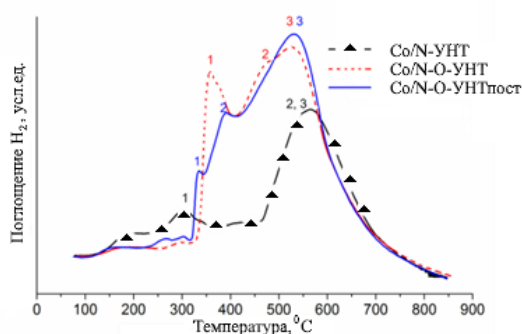


Рисунок 14 – профиль ТПВ катализаторов 20Co/N-УНТ, 20Co/ N-O-УНТ и 20Co/ N-O-УНТ_{пост}.

УНТ методом ТПВ. Все кривые можно разделить на два основных температурных диапазона: до 450°C и после (рис. 14). Два пика в области низких температур соответствуют восстановлению оксидов кобальта (Co₃O₄ до CoO (пик № 1) и CoO до Co (пик № 2)). Пик № 3 при 520–600 °C является результатом взаимодействия носителя с водородом с образованием метана. Образец Co/N-УНТ показал самую низкую степень восстановления в

низкотемпературном диапазоне. Это связано с присутствием как крупных, так и мелких

частиц кобальта, восстановление которых может перекрываться с процессом метанирования. Увеличение температуры восстановления при допировании азотом углеродного носителя коррелирует с самым высоким отношением N/C в носителе N-УНТ. Два других катализатора демонстрируют типичное двухстадийное восстановление Co_3O_4 до Co , но в случае $\text{Co}/\text{O-N-УНТ}$ этот процесс слегка смещается в более высокотемпературную область.

По микрофотографиям ПЭМ (рис. 15) видно, что катализаторы на основе N-УНТ и O-N-УНТ имеют в своем составе агломераты кобальта размером 20-25 нм, однако средний

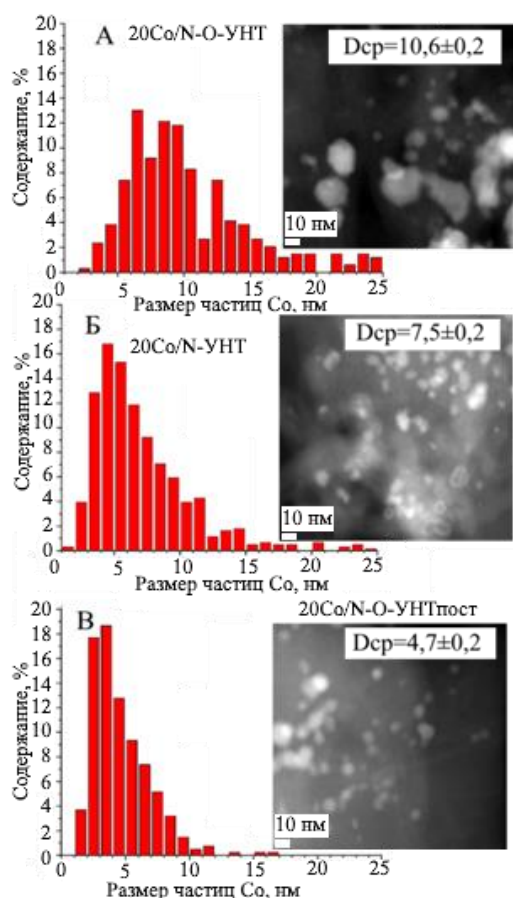


Рисунок 15 - микрофотографии ПЭМ и гистограммы распределения частиц по размерам восстановленных катализаторов А - $20\text{Co}/\text{O-N-УНТ}$ и Б - $20\text{Co}/\text{N-УНТ}$, В - $20\text{Co}/\text{N-O-УНТ}_{\text{пост}}$.

размер близок к оптимальному 6-10 нм. Недостаточное количество кислородных и азотных групп, а также дефектов, вызывает появление частиц большего размера. В случае катализатора на носителе, полученном методом пост-допирования, крупных агломератов кобальта практически не обнаружено, преобладает фракция 5-10 нм при максимуме 5 нм. Узкий диапазон диаметров частиц кобальта обусловлен высокой концентрацией амидов и карбоксилов на его поверхности, а также наивысшей дефектностью нанотрубок (табл. 2).

Низкий D_{cp} частиц обуславливает высокую активность катализатора $20\text{Co}/\text{N-O-УНТ}_{\text{пост}}$ в ПФТ, но и повышенную селективность к метану, тогда как на системах, нанесенных на N-УНТ и N-O-УНТ, в продуктах преобладает фракция C_{5+} (табл. 3).

Таблица 3 – результаты каталитических испытаний кобальтовых катализаторов, нанесённых на азот-допированные УНТ.

Катализатор ($^{\circ}\text{C}$)	X_{Co} , %	$A \cdot 10^{-5}$ моль $\text{CO}/(\text{г}_{\text{Co}} \cdot \text{с})$	ТОФ, $(\text{s}^{-1} \cdot 10^{-3})$	Селективность			
				CO_2	CH_4	$\text{C}_2\text{-C}_4$	C_{5+}
$20\text{Co}/\text{N-УНТ}$ (240°C)	24	1,8	13	1	38	20	41
$20\text{Co}/\text{O-N-УНТ}$ (220°C)	18	1,3	9	3	14	15	68
$20\text{Co}/\text{N-O-УНТ}_{\text{пост}}$ (220°C)	35	2,6	10	10	37	23	30

Образец Co/N-УНТ не продемонстрировал заметного превращения при 220°C, поэтому он был испытан при 240°C, а также наблюдалась довольно высокая селективность по метану и низкий выход C₅. Это объясняли двумя факторами: во-первых, низкая насыпная плотность N-УНТ могла ухудшать диффузию реагентов и интермедиатов к далеко расположенным друг от друга частицам металла, а во-вторых, этот образец показал самую низкую степень восстановления, и низкая конверсия может быть следствием малого количества металлической фазы Co. Образец Co/N-O-УНТ продемонстрировал высокую селективность по отношению к углеводородам C₅₊. Это может быть связано с оптимальным размером частиц Co наряду с устойчивостью к спеканию: по данным ПЭМ, в отличие от других катализаторов, заметного увеличения размера кристаллитов в Co/O-N-УНТ после ПФТ не наблюдалось.

Можно предположить, что пиридоновые функциональные группы являются наиболее выгодными фрагментами для получения подходящего распределения частиц по размерам и высокой селективности по отношению к фракции C₅₊. Кроме того, высокое отношение показателя O/C в Co/O-N-УНТ также облегчает закрепление кобальта на поверхности углерода.

Методом ПЭМ обнаружено, что средний размер кристаллитов кобальта практически не изменился во всех образцах. Максимальный рост частиц замечен на образце, нанесенном на носитель N-УНТ, что связано с малым количеством мест стабилизации, ввиду чего образовались агломераты. Самая низкая степень спекания замечена на образце O-N-УНТ. Средний размер в этом случае увеличился всего на 7,5%, тогда как на пост-допированном образце кристаллиты кобальта увеличились на 38%. Присутствие в этом катализаторе более мелких частиц способствовало высокой интенсивности их спекания. Также замечено, что катализаторы на основе азотных носителей спекались медленнее, в отличие, например, от катализатора 30Co/УНТ, в котором частицы за 100 часов синтеза увеличились почти втрое. По всей видимости, азот, даже в малых количествах включенный в структуру УНТ, препятствует свободной миграции атомов кобальта по поверхности носителя, создавая при этом дополнительные центры стабилизации металла.

Раздел 3.7 посвящён оценке эффективных энергий активации побочных процессов образования CH₄ и CO₂ в ПФТ в зависимости от степени окисления носителя. В качестве объектов исследования изучены кобальтовые системы на неоокисленных УНТ и УНТ, обработанных разное количество времени азотной кислотой (1,3,15 часов). Для оценки

энергий образцы испытывали в ПФТ при атмосферном давлении и температурах 190, 205 и 220°C, определяли конверсию CO, селективность по метану и CO₂.

Полученные катализаторы по данным ПЭМ и РФА отличались размером частиц кобальта: в образце Co/УНТч наблюдали наличие крупных частиц (50 нм) вместе с мелкими (4-10 нм), тогда как в системах на основе окисленных УНТ замечено снижение

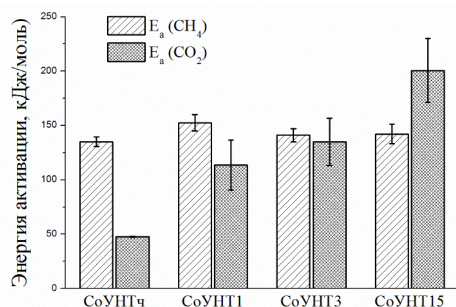


Рисунок 16 - результаты расчетов энергий активации процессов метанирования и образования CO₂ в ПФТ на системах кобальт-УНТ.

размера частиц до 5 нм в образце Co/УНТ1 и до 3-4 нм в Co/УНТ3 и Co/УНТ15.

Конверсия CO и селективность по метану на всех катализаторах росла с повышением температуры синтеза. Наибольшие значения этих показателей наблюдалось на катализаторах CoУНТ_{ок3} и CoУНТ_{ок15}. Это связано с тем, что данные системы имели наименьший размер частиц кобальта, и обладали высокой дисперсией металла и, следовательно, высокой

активностью. Вместе с тем, это также приводило к увеличению выхода метана.

Расчет энергий активации метанирования и выделения CO₂ проводили по значениям выхода соответствующего продукта в мольных процентах от исходного количества, введённого CO, полученное при трёх разных температурах. Графики Аррениуса строили в координатах $\ln(Y) - 1/T$. Энергия активации метанирования не зависела от структуры носителя и колебалась в пределах ~135-153 кДж/моль (рис. 16). Полученные значения близки к литературным данным, полученным для кобальтового катализатора, нанесённого на оксид алюминия (113±17 кДж/моль) и на диоксид кремния (77-158 кДж/моль) и несколько ниже, чем для катализаторов Co/C (167-183 кДж/моль). Таким образом, можно заключить, что окисление носителя и связанное с ним изменение размера частиц металла не влияет на энергию активации метанирования CO, и механизм этой побочной реакции не зависит от степени окисления носителя УНТ. В отличие от метанирования, процесс образования CO₂ сильно зависел от структуры катализатора. Учитывая то, что на Co, в отличие от Fe, с выделением CO₂ протекает преимущественно реакция конверсии водяного газа, можно сделать допущение о том, что рассчитанная E_a соответствует именно этой реакции. Значения E_a растут при окислении носителя, что говорит о смене механизма протекания КВГ при использовании в системе Co-УНТ окисленных УНТ.

Выводы

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

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

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

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

5. Впервые проведённый сравнительный анализ систем на основе различных азот-замещённых УНТ показал, что обработка окисленных УНТ аммиаком приводит к наибольшей активности катализатора Со/УНТ в ПФТ за счёт формирования малых кристаллитов кобальта размером 3-5 нм. Использование нанотрубок, полученных пиролизом ацетонитрила, как в неокисленной, так и в окисленной форме, позволяет добиться более высокой селективности по отношению к фракции C₅₊ до 70% ввиду формирования кристаллитов кобальта оптимального размера 7-11 нм.

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

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих публикациях:

1. S.A. Chernyak, A.A. Burtsev, A.V. Egorov, K.I. Maslakov, S.V. Savirov, V.V. Lunin Stability of cobalt based Fischer-Tropsch catalyst supported on oxidized carbon nanotubes // *Funct. Mater. Lett.* 2020. Vol. 13, № 04. P. 2050021.
2. Chernyak, A.A. Burtsev, E.A. Arkhipova, S.V. Maksimov, S.V. Klokov, K.I. Maslakov, S.V. Savirov, V.V. Lunin Cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts supported on different types of N-doped carbon nanotubes // *Funct. Mater. Lett.* 2020. Vol. 13, № 04. P. 2050025.
3. S.A. Chernyak, A.A. Burtsev, S.V. Maksimov, S.Y. Kupreenko, K.I. Maslakov, S.V. Savirov Structural evolution, stability, deactivation and regeneration of Fischer-Tropsch cobalt-based catalysts supported on carbon nanotubes // *Appl. Catal. A.* – 2020. - Vol. 603. - P. 117741.
4. Черняк С. А., Бурцев А. А., Савилов С. В., Лунин В. В. Энергии активации образования метана и углекислого газа на кобальтовых катализаторах процесса Фишера–Тропша, нанесенных на углеродные нанотрубки // *Нефтехимия.* – 2019. – Т. 59, № 3. – С. 256-260.

Благодарности.

Автор выражает огромную благодарность к.ф.-м.н. Маслакову К.И., к.х.н. Егорову А.В., Максимову С.В., к.х.н. Строковой Н.Е., к.ф.-м.н. Купреенко С.Ю, к.х.н. Исайкиной О.Я., Архиповой Е.А. и Клокову С.В. за помощь в синтезе и исследовании образцов физико-химическими методами, а также студентам и сотрудникам лаборатории КГЭ кафедры физической химии химического факультета МГУ за постоянную поддержку и помощь; академику РАН Лунину В.В., д.х.н. Савилову С.В. – за важные комментарии и обсуждение работы. Особую благодарность хотелось бы выразить научному руководителю работы - к.х.н. Черняку С.А.