JOURNAL OF FUTURE
Journal homepage: future-journal.uz

Original Research Article
Volume 2, Issue 7, 2026

Publisher: Uranium Publishing LLC

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП γ-Al_2O_3 В ФОРМИРОВАНИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Хикматилло Шукурилло угли Дадамирзаев[1,*], Элдор Эргашвой угли Машаев[1], Абдухамид Гафурович Махсумов[1], Уткирбек Рашидович Азаматов[1]

[1] Ташкентский химико-технологический институт, кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа», Ташкент, Узбекистан
[*] Corresponding author: dadamirzayevhikmatilloh@gmail.com

ORCID: Э.Э. Машаев — 0000-0003-4594-3670; А.Г. Махсумов — 0000-0002-8535-3950; У.Р. Азаматов — 0000-0001-6194-8610

ARTICLE INFO

Dates:
Received: 14.10.2026
Revised: 27.10.2026
Accepted: 30.10.2026

DOI:
10.66960/jof.3093-8899.00054

Copyright:
CC BY 4.0

ANNOTATSIYA

Ish alyuminiy oksidli tashuvchi sirtining holati, kobaltning mavjud bo'lish shakllari va Fisher–Tropsh sintezida (FTS) kobalt tizimlarining katalitik xossalari o'rtasidagi bog'liqlikni aniqlashga bag'ishlangan. Gibbs energiyasini minimallashtirish usuli bilan C–H–O tizimining termodinamik tahlili bajarildi, bu 400–1000 K, 10 atm bosim va H_2/CO mol nisbatlari 0,8 dan 4 gacha bo'lganda mahsulotlarning muvozanat tarkibini baholash imkonini berdi. $H_2/CO = 2$ da va FTS uchun xos haroratlarda muvozanat deyarli to'liq mahsulotlar tomonga siljiganligi, uglerodning qariyb chorak qismi CO_2 ga o'tishi, $H_2/CO \geq 3$ da esa muvozanat mahsulotlarida kondensatlangan uglerod va CO_2 deyarli mavjud emasligi ko'rsatildi. 450–850 °C da kuydirilgan CoO_x/γ-Al_2O_3 katalizatorlari (5–20 % mass. CoO) rentgenofazaviy tahlil, O_2 va CO_2 xemosorbsiyasi, adsorbsiyalangan ammiakning termodesorbsiyasi va IQ-spektroskopiyasi, suvning termodasturlangan desorbsiyasi va termodasturlangan qaytarilish usullari bilan tadqiq qilindi. Co_3O_4 va γ-Al_2O_3 kristallitlarining o'sishi bir-biridan mustaqil kechishi (epitaksiya mavjud emas), kobalt kiritilganda tashuvchining kuchli kislotali markazlari miqdori o'zgarmasligi, sirtda esa Co_3O_4, CoO va tetraedrik holatlardagi Co^{2+} ionlari bilan bir qatorda tashuvchining asosli OH-guruhlari bilan bog'langan, oson qaytariladigan rentgenamorf kobalt shakli mavjudligi aniqlandi. γ-Al_2O_3 ning kislota-asos juftlarida shakllanadigan $[\,Al^{3+}_{Oh}\text{–OH}\cdots(CoO)_n\cdots Co^{2+}_{Td}\text{–OH}\,]$ sirt klasteri modeli taklif etildi. Xemosorbsiyalangan O_2/CO_2 nisbatining kritik qiymati ($\approx 2{,}3$–$2{,}6$) aniqlandi, undan yuqorida 200–225 °C da CO konversiyasi sakrab 65–100 % gacha ortadi. Tashuvchini F^- va K^+ ionlari bilan modifikatsiyalash faollikni va CO_2 hosil bo'lmasdan aylanadigan CO ulushini o'zgartiradi. FTS ikki mexanizm bo'yicha kechadi degan xulosaga kelindi: klasterlarda CO_2 hosil bo'lmasdan va kobalt kristallitlarida CO_2 hosil bo'lishi bilan.

Kalit so'zlar: Fisher–Tropsh sintezi, kobalt katalizatori, γ-alyuminiy oksidi, gidroksil guruhlar, termodinamik muvozanat, Gibbs energiyasi, xemosorbsiya, sirt kislotaligi, termodasturlangan qaytarilish, modifikatsiyalash, kaliy, ftor.

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена установлению связи между состоянием поверхности алюмооксидного носителя, формами существования кобальта и каталитическими свойствами кобальтовых систем в синтезе Фишера–Тропша (СФТ). Выполнен термодинамический анализ системы C–H–O методом минимизации энергии Гиббса, позволивший оценить равновесный состав продуктов при 400–1000 K, давлении 10 атм и мольных отношениях H_2/CO от 0,8 до 4. Показано, что при $H_2/CO = 2$ и температурах, характерных для СФТ, равновесие практически полностью смещено в сторону продуктов, около четверти углерода переходит в CO_2, а при $H_2/CO \geq 3$ конденсированный углерод и CO_2 в равновесных продуктах практически отсутствуют. Катализаторы CoO_x/γ-Al_2O_3 (5–20 % масс. CoO), прокалённые при 450–850 °C, исследованы методами рентгенофазового анализа, хемосорбции O_2 и CO_2, термодесорбции и ИК-спектроскопии адсорбированного аммиака, термопрограммированных десорбции воды и восстановления. Установлено, что рост кристаллитов Co_3O_4 и γ-Al_2O_3 протекает независимо (эпитаксия отсутствует), количество сильных кислотных центров носителя при нанесении кобальта не меняется, а наряду с Co_3O_4, CoO и ионами Co^{2+} в тетраэдрических позициях на поверхности присутствует легко восстанавливаемая рентгеноаморфная форма кобальта, связанная с основными OH-группами носителя. Предложена модель поверхностного кластера $[\,Al^{3+}_{Oh}\text{–OH}\cdots(CoO)_n\cdots Co^{2+}_{Td}\text{–OH}\,]$, формирующегося на кислотно-основных парах γ-Al_2O_3. Выявлено критическое значение отношения хемосорбированных O_2/CO_2 ($\approx 2{,}3$–$2{,}6$), выше которого конверсия CO при 200–225 °C скачкообразно возрастает до 65–100 %. Модифицирование носителя ионами F^- и K^+ изменяет активность и долю CO, превращаемого без образования CO_2. Сделан вывод о протекании СФТ по двум механизмам: без образования CO_2 на кластерах и с образованием CO_2 на кристаллитах кобальта.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, кобальтовый катализатор, γ-оксид алюминия, гидроксильные группы, термодинамическое равновесие, энергия Гиббса, хемосорбция, кислотность поверхности, термопрограммированное восстановление, модифицирование, калий, фтор.

ABSTRACT

The work is devoted to establishing the relationship between the surface state of the alumina support, the forms in which cobalt exists and the catalytic properties of cobalt systems in Fischer–Tropsch synthesis (FTS). A thermodynamic analysis of the C–H–O system was performed by the Gibbs energy minimization method, which made it possible to estimate the equilibrium composition of the products at 400–1000 K, a pressure of 10 atm and H_2/CO molar ratios from 0.8 to 4. It was shown that at $H_2/CO = 2$ and temperatures typical of FTS the equilibrium is shifted almost completely towards the products, about a quarter of the carbon is converted into CO_2, and at $H_2/CO \geq 3$ condensed carbon and CO_2 are virtually absent from the equilibrium products. CoO_x/γ-Al_2O_3 catalysts (5–20 wt.% CoO) calcined at 450–850 °C were studied by X-ray phase analysis, O_2 and CO_2 chemisorption, thermal desorption and IR spectroscopy of adsorbed ammonia, and temperature-programmed water desorption and reduction. It was established that the growth of Co_3O_4 and γ-Al_2O_3 crystallites proceeds independently (there is no epitaxy), that the number of strong acid sites of the support does not change upon cobalt deposition, and that, along with Co_3O_4, CoO and Co^{2+} ions in tetrahedral positions, an easily reducible X-ray amorphous form of cobalt associated with the basic OH groups of the support is present on the surface. A model of the surface cluster $[\,Al^{3+}_{Oh}\text{–OH}\cdots(CoO)_n\cdots Co^{2+}_{Td}\text{–OH}\,]$ formed on the acid–base pairs of γ-Al_2O_3 is proposed. A critical value of the chemisorbed O_2/CO_2 ratio (≈ 2.3–2.6) was revealed, above which CO conversion at 200–225 °C rises abruptly to 65–100 %. Modification of the support with F^- and K^+ ions changes the activity and the fraction of CO converted without CO_2 formation. It is concluded that FTS proceeds via two mechanisms: without CO_2 formation on the clusters and with CO_2 formation on cobalt crystallites.

Keywords: Fischer–Tropsch synthesis, cobalt catalyst, γ-alumina, hydroxyl groups, thermodynamic equilibrium, Gibbs energy, chemisorption, surface acidity, temperature-programmed reduction, modification, potassium, fluorine.

How to cite:
Dadamirzaev H.S., Mashaev E.E., Makhsumov A.G., Azamatov U.R. (2026). The role of surface hydroxyl groups of gamma-Al2O3 in the formation of active sites of cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: thermodynamic analysis, physicochemical and catalytic properties. *Journal of Future*, 2(7), 29–37. https://doi.org/10.66960/jof.3093-8899.00054

1. Введение

1.1. Синтез Фишера–Тропша в современной структуре производства топлив

Устойчивое развитие энергетики и химической промышленности по-прежнему во многом определяется доступностью нефти, служащей основным сырьём для получения моторных топлив, смазочных масел и мономеров нефтехимического синтеза. Ограниченность и неравномерность распределения нефтяных ресурсов, ужесточение экологических требований к топливам, а также стремление к диверсификации сырьевой базы стимулируют развитие технологий получения жидких углеводородов из ненефтяного сырья. Среди многочисленных процессов такого рода — гидрогенизации и полукоксования угля, пиролиза твёрдых горючих ископаемых — наиболее универсальным признан синтез Фишера–Тропша, в котором исходным сырьём является синтез-газ, а источником последнего может служить природный газ, уголь, биомасса или углеродсодержащие отходы [1, 2].

За более чем вековую историю процесс прошёл путь от первых установок на кобальтовых и железных катализаторах до крупнотоннажных производств GTL (gas-to-liquids) и CTL (coal-to-liquids), обеспечивающих выпуск практически не содержащих серы и ароматических углеводородов дизельных фракций и высококачественных парафинов [1]. Продукты СФТ удовлетворяют самым жёстким современным требованиям к моторным топливам, что делает процесс привлекательным для стран с развитой газодобычей, к которым относится и Республика Узбекистан. Основ-

ным достоинством процесса является возможность регулирования длины углеводородной цепи продуктов, что позволяет при необходимости ориентировать производство на бензиновые, дизельные фракции или компоненты масел [2, 3].

Эффективность технологии GTL в значительной степени определяется стадией получения синтез-газа. В наших работах показано, что при автотермическом риформинге метана изменение расхода метана позволяет регулировать мольное отношение H_2/CO в синтез-газе и тем самым селективность образования восковых продуктов СФТ [4]. Многокритериальная оптимизация установки GTL, объединяющая кинетику риформинга, материальные и энергетические балансы, работу реактора Фишера–Тропша и эксергетический анализ, выявила оптимальный диапазон расхода метана 115–132 кмоль/ч, при котором одновременно повышается выход топлива и снижаются энергозатраты и выбросы CO_2 [5]. Альтернативными источниками синтез-газа могут служить этанол — на лабораторной установке каталитического риформинга на Ni/Al_2O_3 при 500–700 °C достигнута конверсия этанола до $\approx$ 96 % с получением газа, обогащённого водородом [6], — а также продукты термоокислительного пиролиза изношенных шин [7]. Расширение сырьевой базы GTL-процессов логично дополняется вовлечением в переработку жидких углеводородных побочных продуктов нефтехимии, состоящих преимущественно из парафинов C_8–C_{26} [8].

1.2. Кобальтовые катализаторы: природа активных центров и размерный эффект

Синтез Фишера–Тропша относится к наиболее сложным гетерогенно-каталитическим процессам органической химии. Наряду с основной реакцией полимеризации поверхностных CH_x-фрагментов в системе протекают метанирование, конверсия CO водяным паром, реакция Белла–Будуара (диспропорционирование CO), образование кислородсодержащих соединений и карбидов металла; соотношение скоростей этих маршрутов определяет состав продуктов и устойчивость катализатора [9]. Для получения длинноцепочечных парафинов из синтез-газа с отношением $H_2/CO \approx 2$, характерного для конверсии природного газа, наиболее эффективны нанесённые кобальтовые катализаторы, обладающие высокой активностью, селективностью по линейным алканам, низкой активностью в реакции водяного газа и устойчивостью к дезактивации [3, 10].

Согласно современным представлениям, активными центрами СФТ являются поверхностные атомы металлического кобальта, поэтому производительность катализатора определяется произведением дисперсности на степень восстановления активного компонента [10]. Влияние размера частиц кобальта на удельную активность носит немонотонный характер: при уменьшении частиц ниже 6–8 нм частота оборотов реакции снижается, селективность по метану возрастает, а по углеводородам C_{5+} уменьшается [11]. Для количественной оценки поверхности металла широко применяют хемосорбцию H_2 и CO, стехиометрия которых на кобальте зависит от природы носителя и способа приготовления [12]. Регулирование размера частиц достигается выбором носителя, предшественника кобальта и способа нанесения — пропитки, смешения, гомогенного осаждения [13].

1.3. Оксид алюминия как носитель и роль его поверхностных групп

Наиболее распространённым носителем кобальтовых катализаторов СФТ является γ-Al_2O_3, сочетающий развитую поверхность, механическую прочность и термическую стабильность. Особенностью переходных форм оксида алюминия является дефектная шпинельная решётка и разнообразие поверхностных гидроксильных групп. Согласно модели Кнёцингера–Ратнасами, на поверхности γ-Al_2O_3 существует до пяти типов OH-групп, различающихся координацией атомов алюминия, с которыми они связаны, и, соответственно, кислотно-основными свойствами: от основных терминальных групп при тетраэдрически координированном Al до кислых мостиковых групп, связанных с тремя катионами алюминия [14]. Вблизи анион-вакансий и координационно ненасыщенных катионов Al^{3+} формируются кислотно-основные пары, способные активировать адсорбированные молекулы.

Сильное взаимодействие кобальта с γ-Al_2O_3 обеспечивает высокую дисперсность, но затрудняет восстановление: часть ионов Co^{2+} внедряется в тетраэдрические пустоты решётки носителя с образованием трудновосстанавливаемого алюмината кобальта, а мелкие частицы CoO прочно связываются с поверхностью [15, 16]. Метод термопрограммированного восстановления (ТПВ) позволяет различать эти формы: восстановление Co_3O_4 протекает в две стадии через CoO, а поверхностные алюминатоподобные соединения восстанавливаются лишь при значительно более высоких температурах [17]. Восстанавливаемость кобальта зависит от его содержания, природы носителя и предшественника [15, 16, 18]; формирование металлических частиц при активации подробно изучено магнитными методами [19] и рентгеновской дифракцией *in situ* [20, 21]. Существенное влияние на структуру катализатора оказывает и стадия пропитки: смачивание носителя водным раствором изменяет состояние поверхности и распределение кобальта [22].

1.4. Модифицирование и стабильность катализаторов

Для управления восстанавливаемостью и дисперсностью кобальта в состав катализаторов вводят промоторы. Благородные металлы (Pt, Re, Ru) снижают температуру восстановления оксидов кобальта и увеличивают число доступных центров [23, 24]; аналогичное, хотя и менее выраженное действие оказывают металлы 11-й группы — Cu, Ag, Au [25]. Эффект промотирования зависит от распределения промотора, его химического состояния и связи с кобальтом, что отражается и на размере кристаллитов Co [26]. Щелочные добавки, напротив, изменяют кислотно-основные свойства носителя и электронное состояние поверхности, влияя на соотношение маршрутов гидрирования и роста цепи. В промышленной эксплуатации кобальтовые катализаторы постепенно теряют активность вследствие спекания, окисления, образования углеродистых отложений и взаимодействия с носителем, поэтому вопросы формирования устойчивых активных центров остаются актуальными [27].

1.5. Нерешённые вопросы и цель работы

Несмотря на широкое промышленное применение кобальтовых катализаторов, влияние таких их физико-химических характеристик, как текстура, восстанавливаемость, кислотность поверхности, особенности адсорбции CO и H_2, на протекание СФТ изучено недостаточно. Для носителей с кристаллической структурой, к которым относится γ-Al_2O_3, отсутствуют обоснованные приёмы регулирования размера кристаллитов активного компонента, поскольку не решён ряд фундаментальных вопросов. Во-первых, решётка γ-Al_2O_3 изоморфна решётке Co_3O_4, и неясно, ограничивают ли первичные кристаллиты носителя рост кристаллитов оксида кобальта (возможна ли эпитаксия). Во-вторых, неясно, является ли кобальт, внедрённый в тетраэдрические пустоты дефектной шпинели, центром формирования Co_3O_4. В-третьих, в отличие от кремнезёма, на поверхности γ-Al_2O_3 присутствуют разные по природе OH-группы, однако их роль в формировании активных центров СФТ не установлена. Кроме того, для корректной постановки каталитических испытаний необходимо понимать, какие продукты термодинамически разрешены при выбранных условиях и в какой мере образование CO_2 и конденсированного углерода обусловлено балансовыми ограничениями.

Цель работы — установить взаимосвязь между состоянием поверхности γ-Al_2O_3, формами существования кобальта и каталитическими свойствами кобальтовых систем в синтезе Фишера–Тропша на основе термодинамического анализа, комплекса физико-химических методов и каталитических испытаний и предложить модель формирования активных центров. Для достижения цели решались следующие задачи: (1) термодинамический анализ равновесия в системе C–H–O в условиях СФТ; (2) изучение влияния содержания кобальта и температуры прокалки на фазовый состав, дисперсность и кислотность катализаторов CoO_x/γ-Al_2O_3; (3) идентификация форм кобальта методами ТПВ, ТПД и

ИК-спектроскопии; (4) оценка влияния модифицирования носителя ионами K^+ и F^- на каталитические свойства.

2. Материалы и методы

2.1. Приготовление носителей и катализаторов

Общая схема исследования представлена на рис. 1. В качестве носителей использовали различные структурные формы оксида алюминия — γ-, ($\eta+\gamma$)-, θ-, ($\theta+\alpha$)- и α-Al_2O_3, а также алюмосиликат (Al–Si) и силикагели марок ШСК (крупнопористый, SiO_2-K) и ШСМ (мелкопористый, SiO_2-M). Содержание активного компонента в пересчёте на CoO варьировали от 2,5 до 20 % масс. (табл. 1). Предшественниками кобальта служили нитрат, ацетат и хлорид кобальта. Катализаторы готовили двумя способами: смешением носителя с соединением кобальта (СМ) и пропиткой носителя водным раствором соли (ПР). Полученные образцы прокаливали на воздухе при 450, 600 или 850 °C.

Для изучения роли поверхностных групп носителя γ-Al_2O_3 модифицировали до нанесения кобальта соединениями V^{5+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} (1 % масс. в пересчёте на оксид), а также ионами K^+ и F^-. Модифицирующие добавки вводили пропиткой из водных растворов соответствующих нитратов; для введения ванадия использовали метаванадат аммония. Содержание фтора составляло 0,27 и 1,8 % масс., калия — 0,1, 0,5 и 1,0 % масс.; модифицированные катализаторы содержали 15 % масс. CoO и были прокалены при 450 °C.

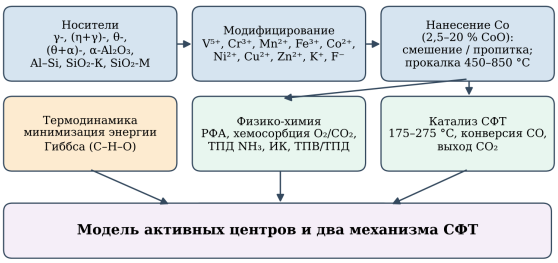


Рис. 1. Схема исследования: от выбора и модифицирования носителя к термодинамическому анализу, физико-химической характеристике, каталитическим испытаниям и построению модели активных центров

Таблица 1. Исследованные каталитические системы

Носитель	Сод. CoO, % масс.	Способ	$T_{прок}$, °C
γ-Al_2O_3	5; 10; 15; 20	СМ, ПР, соосажд.	450; 600; 850
γ-Al_2O_3 + модификатор (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, K, F)	15	ПР	450
($\eta+\gamma$)-Al_2O_3	15	ПР	450
θ-Al_2O_3	5; 10; 15; 18,8; 20	ПР	450
($\theta+\alpha$)-Al_2O_3	8; 15; 20	ПР	450
α-Al_2O_3	7,3; 7,9	ПР	450
Алюмосиликат (Al–Si)	2,5; 5; 10; 15; 20	ПР	450
SiO_2-K (ШСК), SiO_2-M (ШСМ)	15	ПР	450

СМ — метод смешения; ПР — метод пропитки.

2.2. Термодинамический расчёт

Равновесный состав системы C–H–O рассчитывали методом минимизации энергии Гиббса при постоянных температуре и давлении. В расчёт включали газообразные компоненты CO, H_2, CH_4, CO_2, H_2O и конденсированный углерод C(тв) в виде графита; газовая фаза принималась идеальной. Энергию Гиббса системы записывали как $G/RT = \sum n_i(\Delta G^\circ_{f,i}/RT + \ln P + \ln x_i)$, где n_i и x_i — количество и мольная доля i-го газообразного компонента, P — давление в атмосферах; для графита $\Delta G^\circ_f = 0$. Стандартные энергии Гиббса образования компонентов в интервале 298–1000 K принимали по справочным данным NIST-JANAF [28] с линейной интерполяцией между табличными точками. Минимум функции находили методом последовательного квадратичного программирования при ограничениях материального баланса по C, H и O и неотрицательности количеств веществ; для исключения локальных минимумов расчёт повторяли из нескольких начальных приближений. Расчёты выполнены для давления 10 атм, температур 400–1000 K и мольных отношений H_2/CO от 0,8 до 4 в исходной смеси, в двух вариантах: с возможностью образования конденсированного углерода и без неё (кинетически заторможенное углеотложение). Результаты нормированы на 1 моль CO в исходной смеси.

2.3. Физико-химические методы исследования

Рентгенофазовый анализ. Фазовый состав образцов и размер кристаллитов определяли по уширению рефлексов: для γ-Al_2O_3 использовали рефлекс с межплоскостным расстоянием 1,401 Å, для Co_3O_4 — 2,435 Å. Размер области когерентного рассеяния D (Å) рассчитывали по полуширине рефлекса, а интенсивность рефлекса I (мм) использовали как относительную меру количества кристаллической фазы.

Хемосорбция кислорода и диоксида углерода. Поверхность металлического кобальта в восстановленных образцах оценивали по поглощению кислорода при 25 °C. Свободную поверхность носителя характеризовали хемосорбцией CO_2 при комнатной температуре, протекающей с участием основных OH-групп γ-Al_2O_3 с образованием поверхностных бикарбонатов. Отношение количеств хемосорбированных O_2 и CO_2 использовали как параметр, отражающий соотношение поверхности кобальта и незанятой поверхности носителя.

Кислотные свойства. Кислотность поверхности носителя и катализаторов определяли хроматографическим методом термодесорбции аммиака с разделением десорбированного NH_3 на фракции, удаляемые до 100 °C (слабые центры) и в интервалах 100–200, 200–300 и 300–400 °C. Природу кислотных центров изучали методом ИК-спектроскопии адсорбированного NH_3 на образце 10 % Co/γ-Al_2O_3, регистрируя изменение оптической плотности полос, относящихся к бренстедовским (B) и льюисовским (L) центрам, при ступенчатом повышении температуры от 25 до 250 °C; подходы к интерпретации ИК-спектров органических и неорганических соединений изложены ранее [29].

Термопрограммированные методы. Термопрограммированную десорбцию воды (ТПД H_2O) и термопрограммированное восстановление водородом (ТПВ) проводили с регистрацией выделяющейся воды. Для идентификации форм кобальта после первого восстановления образцы реокисляли воздухом при 400 °C или при комнатной температуре и восстанавливали повторно.

Адсорбция монооксида углерода и водорода. Адсорбционные измерения выполняли объёмным методом на стеклянной вакуумной манометрической установке. Теплоты адсорбции CO находили по изостерам ($\ln p$ — $1/T$), построенным из равновесных изотерм в области обратимой адсорбции (0–50 °C). Энергии активации адсорбции CO и H_2 рассчитывали по зависимостям логарифма начальной скорости адсорбции от обратной температуры, полученным из кинетических изотерм в области активированной адсорбции (150–300 °C).

2.4. Каталитические испытания

Каталитические свойства восстановленных образцов изучали на лабораторной каталитической установке; подходы к её построению и оценке активности синтезированных катализаторов аналогичны описанным нами ранее [30]. Опыты проводили на синтез-газе при температурах 175, 200, 225, 250 и 275 °C; рассчитывали конверсию CO и долю CO, превращённого в CO_2. Условия испытаний выбирали с учётом результатов термодинамического анализа (раздел 3.1).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Термодинамический анализ системы C–H–O в условиях СФТ

Прежде чем обсуждать каталитические свойства, необходимо определить, какие составы продуктов допускаются термодинамикой при выбранных условиях испытаний. В системе СФТ параллельно с образованием углеводородов протекают метанирование, реакция водяного газа и диспропорционирование CO, поэтому равновесный состав определяется совокупностью этих превращений. Результаты расчёта равновесия при давлении 10 атм и исходном отношении $H_2/CO = 2$ представлены на рис. 2 и в табл. 2.

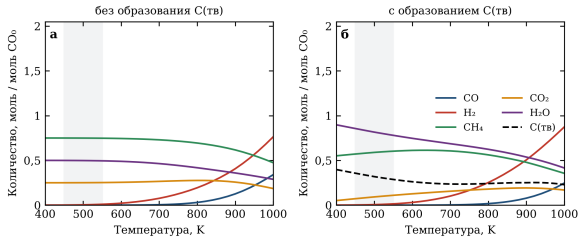


Рис. 2. Равновесный состав системы C–H–O при $H_2/CO = 2$ и $P = 10$ атм в зависимости от температуры: а — без образования конденсированного углерода; б — с образованием С(тв). Серым выделен интервал температур СФТ ($\approx$ 450–550 K)

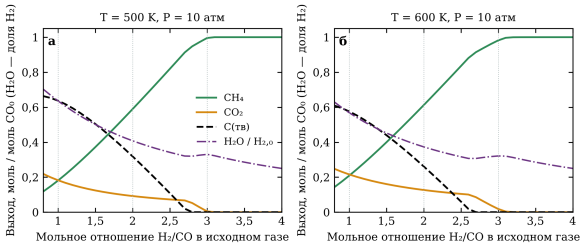


Рис. 3. Равновесные выходы CH_4, CO_2, С(тв) и доля водорода, превращённого в воду, в зависимости от мольного отношения H_2/CO в исходном газе: а — 500 K; б — 600 K ($P = 10$ атм)

Если углеотложение кинетически заторможено (рис. 2, а), в интервале 400–700 K равновесие практически полностью смещено в сторону продуктов: конверсия CO превышает 99 %, а продукты представлены метаном ($\approx 0{,}75$ моль на 1 моль исходного CO), диоксидом углерода ($\approx 0{,}25$ моль) и водой ($\approx 0{,}50$ моль). Таким образом, около четверти углерода исходного газа переходит в CO_2 и около четверти водорода — в воду. С ростом температуры выше 700 K равновесие смещается в обратную сторону: при 800 K конверсия CO снижается до 97 %, при 900 K — до 87 %, а при 1000 K — до 66 %, при этом в продуктах накапливаются CO и H_2. Следовательно, повышение температуры за пределы типичного для СФТ интервала термодинамически невыгодно.

При возможности образования конденсированного углерода (рис. 2, б) существенная часть углерода переходит в графит: от 0,32 моль при 500 K до 0,24 моль при 800 K на 1 моль CO. Одновременно уменьшается содержание CO_2 (до 0,09 моль при 500 K) и метана (до 0,59 моль), а основным кислородсодержащим продуктом становится вода. Поскольку на практике закоксовывание катализатора СФТ протекает медленно, реализуемость этого варианта определяется кинетическими факторами — активностью катализатора в реакции Белла–Будуара и скоростью гидрирования поверхностного углерода.

Таблица 2. Расчётный равновесный состав продуктов (моль на 1 моль исходного CO), $P = 10$ атм

T, K	H_2/CO	С(тв)*	X_{CO}, %	CH_4	CO_2	H_2O	H_2	С(тв)
500	2	нет	100,0	0,749	0,251	0,498	0,004	—
600	2	нет	100,0	0,744	0,255	0,489	0,022	—
800	2	нет	97,0	0,694	0,276	0,418	0,194	—
1000	2	нет	66,0	0,474	0,186	0,289	0,763	—
500	2	да	100,0	0,589	0,092	0,816	0,006	0,319
600	2	да	100,0	0,612	0,127	0,746	0,030	0,261
800	2	да	98,3	0,562	0,180	0,624	0,252	0,241
500	1	да	100,0	0,181	0,182	0,636	0,003	0,637
600	1	да	100,0	0,209	0,216	0,569	0,014	0,576
500	3	да	100,0	0,996	0,004	0,991	0,018	0,000
600	3	да	100,0	0,982	0,018	0,963	0,073	0,000

* Учитывалась ли в расчёте возможность образования конденсированного углерода; X_{CO} — равновесная конверсия CO.

Влияние состава исходного газа иллюстрирует рис. 3. При эквимольном соотношении ($H_2/CO = 1$) водорода недостаточно для связывания углерода и кислорода, поэтому равновесный выход конденсированного углерода достигает 0,58–0,64 моль на 1 моль CO, а метан и CO_2 образуются в близких количествах ($\approx$ 0,18–0,22 моль). С увеличением доли водорода выход углерода монотонно снижается и при $H_2/CO \approx 2{,}7$ обращается в нуль. При $H_2/CO = 3$ продукты представлены практически только метаном (0,98–1,00 моль) и водой, а содержание CO_2 не превышает 0,02 моль. Таким образом, увеличение доли водорода в синтез-газе является наиболее эффективным термодинамическим средством снижения выхода CO_2 и подавления углеотложения, что согласуется с результатами оптимизации стадии получения синтез-газа [4, 5].

Обобщённо геометрия области допустимых составов показана на рис. 4. Многогранник материального баланса для исходной смеси $CO + H_2$ (вершина 1) ограничен вершинами максимального содержания CO_2 (2) и максимального содержания воды и метана (3). При $CO/H_2 = 1$ вершины максимального выхода CH_4 и CO_2 совпадают, и точка конечного равновесия располагается вблизи вершины 2. С уменьшением доли углерода в исходной смеси граница по балансу углерода смещается (линии 5–4 и 6–3), а вершина максимального содержания метана перемещается вдоль ребра 2–3, названного «линией метана». При $CO/H_2 \leq 1/3$ водорода достаточно для полного гидрирования углерода и кислорода, и единственными продуктами становятся метан и вода. Следовательно, значительные количества CO_2 при испытании катализаторов на газе с $H_2/CO \approx 2$ обусловлены в первую очередь материальным балансом, а не свойствами катализатора; это необходимо учитывать при интерпретации каталитических данных.

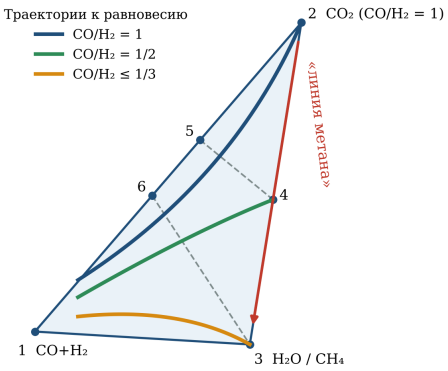


Рис. 4. Схема области допустимых составов системы СФТ: 1 — исходная смесь $CO + H_2$; 2 — вершина максимального содержания CO_2; 3 — вершина максимального содержания H_2O и CH_4; 4–6 — смещение границ по балансу углерода при уменьшении отношения CO/H_2; линии — качественные траектории приближения к равновесию

3.2. Фазовый состав и размер кристаллитов

Данные рентгенофазового анализа катализаторов CoO_x/γ-Al_2O_3, полученных методом смешения, приведены в табл. 3 и на рис. 5. Фаза Co_3O_4 регистрируется начиная с 10 % CoO; при 5 % CoO кобальт рентгеноаморфен при всех температурах прокалки. Размер кристаллитов Co_3O_4 закономерно растёт с увеличением как содержания кобальта, так и температуры прокалки: от 124 Å (10 % CoO, 450 °C) до 233 Å (20 % CoO, 850 °C). Наиболее заметный рост наблюдается для образца с 20 % CoO при повышении температуры от 600 до 850 °C (на 47 Å), что сопровождается и увеличением интенсивности рефлекса с 100 до 134 мм.

Таблица 3. Размер (D, Å) и интенсивность рефлексов (I, мм) γ-Al_2O_3 и Co_3O_4 в катализаторах CoO_x/γ-Al_2O_3 (метод смешения)

CoO, %	Фаза	450 °C	600 °C	850 °C	$\Delta D_{450\to850}$, Å
5	γ-Al_2O_3	56 / 43	62 / 53	88 / 66	+32
5	Co_3O_4	—	—	—	—
10	γ-Al_2O_3	44 / 23 (49 / 29)	59 / 31	62 / 40	+18
10	Co_3O_4	124 / 59	143 / 71	155 / 76	+31
15	γ-Al_2O_3	62 / 30 (следы)	59 / 39	62 / 38	0
15	Co_3O_4	150 / 68	155 / 75	186 / 80	+36
20	γ-Al_2O_3	— (47 / 32)	56 / 25	53 / 30	—
20	Co_3O_4	176 / 83	186 / 100	233 / 134	+57

В ячейках указано D / I; в скобках — данные для псевдобемита. D определён по рефлексам 1,401 Å (γ-Al_2O_3) и 2,435 Å (Co_3O_4).

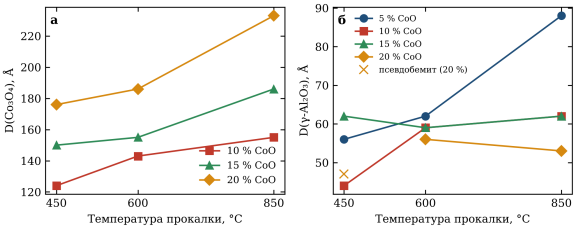


Рис. 5. Зависимость размера кристаллитов Co_3O_4 (а) и γ-Al_2O_3 (б) от температуры прокалки при различном содержании CoO

Сопоставление скоростей роста кристаллитов двух фаз позволяет ответить на первый из поставленных во введении вопросов. Если бы рост Co_3O_4 происходил эпитаксиально на кристаллитах носителя, размеры кристаллитов обеих фаз изменялись бы согласованно. Однако при повышении температуры прокалки кристаллиты Co_3O_4 увеличиваются на 31–57 Å, тогда как размер кристаллитов γ-Al_2O_3 в образцах с 10–20 % CoO практически не меняется (53–62 Å), а в образце с 5 % CoO, наоборот, растёт сильнее всего (с 56 до 88 Å). Независимость этих процессов свидетельствует об отсутствии эпитаксиального роста Co_3O_4 на γ-Al_2O_3; следовательно, регулирование размера первичных кристаллитов носителя не является эффективным способом управления дисперсностью кобальта.

Вместе с тем кобальт заметно влияет на формирование самого носителя. В образце с 20 % CoO после прокалки при 450 °C регистрируется лишь псевдобемит, тогда как переход бемита в γ-Al_2O_3 обычно завершается около 300 °C. Ионы кобальта, по-видимому, стабилизируют гидратированную форму оксида алюминия, и существует критическая концентрация кобальта, выше которой фазовый переход носителя тормозится. Этот результат указывает на тесное взаимодействие соединений кобальта с гидроксилированной поверхностью носителя уже на стадии формирования катализатора.

3.3. Хемосорбция O_2 и CO_2: распределение кобальта по поверхности

Хемосорбция кислорода при комнатной температуре характеризует поверхность восстановленного кобальта, а хемосорбция CO_2 — долю поверхности носителя, не занятую активным компонентом и содержащую основные OH-группы. Результаты измерений и рассчитанные отношения O_2/CO_2 приведены в табл. 4 и на рис. 6.

Таблица 4. Хемосорбция O_2 и CO_2 на катализаторах CoO_x/γ-Al_2O_3 и отношение O_2/CO_2

CoO, %	$T_{прок}$, °C	D/I Co_3O_4	$V(O_2)\cdot10^2$, мкмоль/м^2	$V(CO_2)\cdot10^2$, мкмоль/м^2	O_2/CO_2
5	450	—	3,6	5,3	0,68
5	600	—	0,3	5,8	0,05
5	850	—	0,4	7,7	0,05
10	450	124 / 59	15,3	6,3	2,43
10	600	143 / 71	17,6	7,9	2,23
10	850	155 / 76	13,7	6,6	2,08
15	450	150 / 68	10,6	4,6	2,30
15	600	155 / 75	10,8	6,3	1,71
15	850	186 / 80	3,5	3,9	0,90
20	450	176 / 83	23,3	4,9	4,76
20	600	186 / 100	27,6	7,9	3,49
20	850	233 / 134	23,8	5,0	4,76

Отношение O_2/CO_2 рассчитано по удельным объёмам хемосорбированных газов.

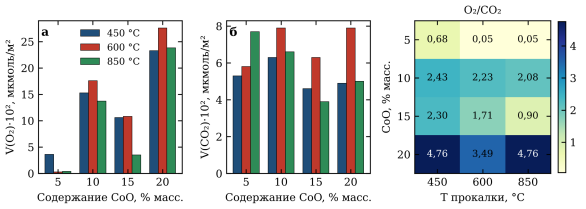


Рис. 6. Хемосорбция O_2 (а) и CO_2 (б) в зависимости от содержания CoO и температуры прокалки; в — карта отношения O_2/CO_2

Из табл. 4 видно, что при повышении температуры прокалки кристаллический Co_3O_4 растёт, очевидно, за счёт мелкодисперсного рентгеноаморфного кобальта. Если бы этот мелкодисперсный кобальт после восстановления давал более мелкие металлические частицы, чем кристаллический Co_3O_4, хемосорбция O_2 на образцах, прокалённых при низкой температуре, была бы существенно выше. Однако этого не наблюдается: для образцов с 10 и 20 % CoO поглощение кислорода даже несколько возрастает при переходе от 450 к 600 °C. Фаза CoO, прочно связанная с поверхностью носителя, восстанавливается с трудом и кислород не поглощает; следовательно, мелкодисперсная форма кобальта не идентична поверхностному CoO, образующемуся при сильном взаимодействии с γ-Al_2O_3.

Существенную информацию даёт хемосорбция CO_2. При повышении температуры прокалки от 450 до 600 °C поглощение CO_2 возрастает для всех образцов (например, с 6,3 до 7,9 · 10^{-2} мкмоль/м^2 для 10 % CoO и с 4,9 до 7,9 · 10^{-2} мкмоль/м^2 для 20 % CoO). Поскольку CO_2 хемосорбируется на основных OH-группах носителя, это означает, что при прокалке освобождаются основные OH-группы, ранее занятые соединениями кобальта. Мелкодисперсный кобальт, следовательно, находится в комплексе с электронодонорными (основными) OH-группами γ-Al_2O_3. При 850 °C хемосорбция CO_2 снижается вследствие частичного дегидроксилирования поверхности. Отношение O_2/CO_2 (рис. 6, в) изменяется в широких пределах — от 0,05 до 4,76 — и, как будет показано в разделе 3.7, является информативным дескриптором каталитической активности.

3.4. Кислотные свойства поверхности

Распределение кислотных центров носителя и катализаторов по силе, полученное методом термодесорбции аммиака, представлено в табл. 5 и на рис. 7. Общее количество кислотных центров составляет 0,51–0,63 ммоль/г; основная их часть (58–65 %) относится к слабым центрам, с которых NH_3 удаляется до 100 °C.

Таблица 5. Кислотные свойства γ-Al_2O_3 и катализаторов CoO/γ-Al_2O_3 по данным термодесорбции NH_3

Образец	$\alpha_{дес}^{100}$	100–200	200–300	300–400	$\Sigma\alpha_{дес}^{100-400}$	$\alpha_{общ}$
γ-Al_2O_3	0,377 (61,7%)	0,128	0,060	0,046	0,234 (38,3%)	0,611
5% CoO/γ-Al_2O_3	0,413 (65,1%)	0,092	0,068	0,061	0,221 (34,9%)	0,634
10% CoO/γ-Al_2O_3	0,380 (65,0%)	0,083	0,062	0,060	0,205 (35,0%)	0,585
15% CoO/γ-Al_2O_3	0,361 (60,3%)	0,110	0,064	0,064	0,238 (39,7%)	0,599
20% CoO/γ-Al_2O_3	0,299 (58,4%)	0,091	0,063	0,059	0,213 (41,6%)	0,512

Все величины выражены в ммоль/г; интервалы температур указаны в °C; $\alpha_{дес}^{100}$ — количество NH_3, десорбирующегося до 100 °C; в скобках — доля от общего количества $\alpha_{общ}$.

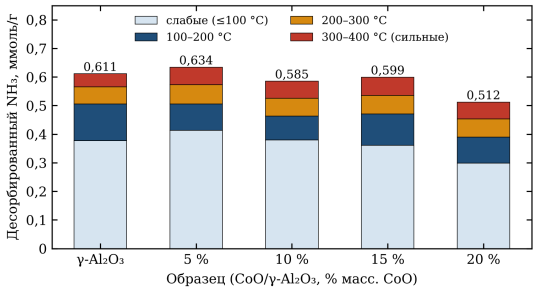


Рис. 7. Распределение кислотных центров по силе для γ-Al_2O_3 и катализаторов CoO/γ-Al_2O_3 (числа над столбцами — общее количество десорбированного NH_3, ммоль/г)

Ответ на второй вопрос — является ли кобальт в тетраэдрических позициях центром формирования Co_3O_4 — можно получить, анализируя сильные кислотные центры. С повышением температуры прокалки катионы Co^{2+} всё глубже внедряются в решётку γ-Al_2O_3. Ион Co^{2+}_{Td} более электроотрицателен, чем Al^{3+}, и должен выступать сильным кислотным центром. Если бы кристаллиты Co_3O_4 зарождались на ионах Co^{2+}_{Td}, то с ростом содержания кобальта количество таких центров уменьшалось бы за счёт их «покрытия» оксидной фазой. Однако количество сильных центров (300–400 °C) практически не зависит от содержания кобальта и составляет 0,059–0,064 ммоль/г для всех образцов с 5–20 % CoO (табл. 5). Следовательно, алюминат кобальта $CoAl_2O_4$ не является центром формирования Co_3O_4.

3.5. ИК-спектроскопия адсорбированного аммиака

Природа кислотных центров катализатора 10 % Co/γ-Al_2O_3 уточнена методом ИК-спектроскопии адсорбированного NH_3 (рис. 8). Кривые 1 и 2, отвечающие десорбции аммиака с B-центров носителя и L-центров активного компонента, качественно согласуются с данными хроматографической термодесорбции до 200 °C. Вместе с тем суммарная доля аммиака, удалённого к 200 °C, по хроматографическим данным составляет около 80 %, а по ИК-данным — около 60 %. Расхождение обусловлено прочным удерживанием NH_3 на B-центрах, сформированных с участием кобальта (кривая 3): при 150 °C оптическая плотность соответствующей полосы снижается лишь до 0,090 (от 0,110 при 25 °C), тогда как для центров носителя — до 0,041.

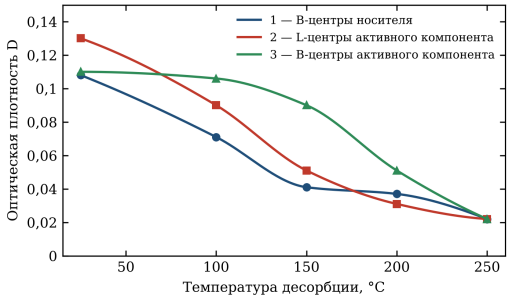


Рис. 8. Температурная зависимость оптической плотности полос адсорбированного NH_3 на катализаторе 10 % Co/γ-Al_2O_3: 1 — B-центры носителя; 2 — L-центры активного компонента; 3 — B-центры активного компонента

Совокупность данных указывает на присутствие на поверхности гидроксикобальтовых соединений, проявляющих себя в окисленном состоянии как бренстедовские, а в восстановленном — как льюисовские кислотные центры. Эти частицы не могут быть кристаллитами Co_3O_4, поскольку тогда число соответствующих центров росло бы с содержанием кобальта, чего не наблюдается. Они не являются и ионами Co^{2+}_{Td} в поверхностных пустотах, так как последние в условиях опыта не восстанавливаются. Отнесение их к фазе CoO также маловероятно: CoO восстанавливается труднее Co_3O_4, тогда как рассматриваемые частицы восстанавливаются легко. Характер адсорбции NH_3 позволяет предположить, что гидроксикобальтовые соединения формируются на кислотно-основных парах γ-Al_2O_3.

3.6. Термопрограммированные десорбция воды и восстановление

Профили ТПД воды и ТПВ катализаторов 15 % CoO/γ-Al_2O_3 (450 °C) и 20 % CoO/γ-Al_2O_3 (600 °C) представлены на рис. 9, а основные особенности профилей обобщены в табл. 6. При восстановлении выделение воды происходит в виде двухгорбого пика с максимумами в областях ≈ 300 и ≈ 400 °C, которые традиционно относят к последовательному восстановлению $Co_3O_4 \rightarrow CoO \rightarrow Co$ [17]. Для образца, прокалённого при 450 °C, кроме того, наблюдается плато при 150–200 °C (рис. 9, а), отсутствующее у образца, прокалённого при 600 °C (рис. 9, б).

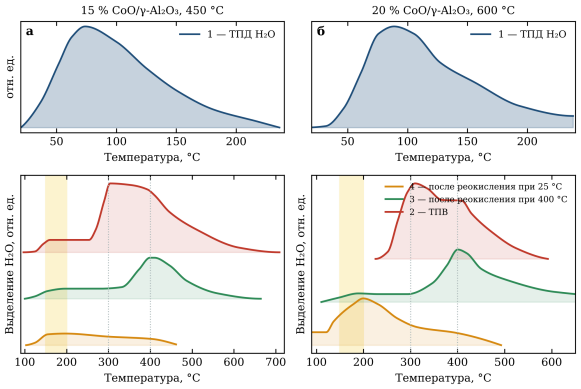


Рис. 9. Профили ТПД H_2O (верхний ряд) и ТПВ (нижний ряд) катализаторов: а — 15 % CoO/γ-Al_2O_3, прокалка 450 °C; б — 20 % CoO/γ-Al_2O_3, прокалка 600 °C. 1 — десорбция воды; 2 — восстановление; 3 — повторное восстановление после окисления воздухом при 400 °C; 4 — повторное восстановление после окисления при комнатной температуре. Жёлтым выделена область плато 150–200 °C

Таблица 6. Особенности профилей ТПД H_2O и ТПВ и их интерпретация

Профиль	15% CoO, 450 °C	20% CoO, 600 °C	Интерпретация
ТПД H_2O	макс. ≈ 75 °C	макс. ≈ 95 °C	удаление физически адсорбированной и слабосвязанной воды
ТПВ, плато	150–200 °C	отсутствует	восстановление кластеров с большим n
ТПВ, 1-й макс.	≈ 300 °C (широкий)	≈ 310 °C	дегидратация OH-групп под действием H_2
ТПВ, 2-й макс.	≈ 400 °C	≈ 390–400 °C	восстановление оксидов кобальта
ТПВ после реокисл. при 400 °C	только макс. ≈ 400 °C	только макс. ≈ 400 °C	первый максимум не воспроизводится
ТПВ после реокисл. при 25 °C	слабое широкое выделение	макс. ≈ 200 °C	восстановление поверхностно окисленного кобальта

Положения максимумов определены по профилям рис. 9 и являются приближёнными.

Формально эти данные можно было бы объяснить присутствием трёх форм кобальта: Co_3O_4, CoO и невосстанавливающегося Co^{2+}_{Td}. Однако опыты с реокислением показывают, что кобальт на поверхности представлен не только ими. После окисления восстановленного образца воздухом при 400 °C и повторного восстановления первый максимум в области ≈ 300 °C не воспроизводится. Значит, выделяющаяся при этом вода не связана с восстановлением какой-либо формы оксида кобальта и, скорее всего, образуется при дегидратации гидроксильных групп под действием водорода. Величина этого максимума тем больше, чем выше температура прокалки, а прокалка при высоких температурах приводит к внедрению ионов Co^{2+}_{Td} в приповерхностные тетраэдрические позиции решётки γ-Al_2O_3, где они в условиях опыта не восстанавливаются.

Плато при 150–200 °C регистрируется только для катализаторов, прокалённых при 450 °C. Его появление мы связываем с восстановлением поверхностных гидроксикобальтовых кластеров, содержащих достаточно большое число n фрагментов CoO; при малых n плато отсутствует. Высокая температура прокалки способствует уменьшению размера фрагмента $(CoO)_n$ и увеличению доли Co^{2+}_{Td} в решётке носителя, что согласуется с данными хемосорбции и РФА.

3.7. Модель формирования активных центров

Совокупность полученных данных позволяет предложить модель формирования активных центров кобальтовых катализаторов на γ-Al_2O_3 (рис. 10). В водном растворе катионы кобальта находятся в виде гидратированных комплексов $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, обладающих кислотными свойствами. На стадии пропитки они взаимодействуют с кислородом кислых OH-групп носителя по механизму ионного обмена с вытеснением протона. Поскольку кислая OH-группа координирована с тремя катионами алюминия, вблизи неё сосредоточен повышенный положительный потенциал, и соседние основные OH-группы удерживают гидратированные ионы кобальта за счёт электростатического взаимодействия. В результате на кислотно-основных парах носителя формируются ассоциаты, которые при термообработке и разложении поверхностных соединений

кобальта превращаются в кластеры типа $[\,\mathrm{Al}^{3+}_{\mathrm{Oh}}\text{–OH}\cdots(\mathrm{CoO})_n\cdots\mathrm{Co}^{2+}_{\mathrm{Td}}\text{–OH}\,]$.

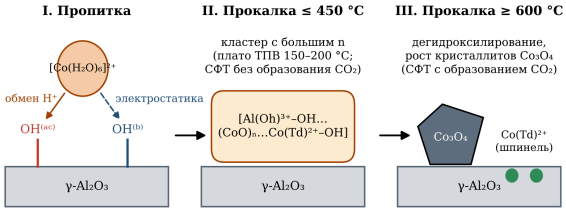


Рис. 10. Схема формирования активных центров кобальтового катализатора на поверхности γ-Al_2O_3: I — закрепление гидратированных ионов кобальта на кислотно-основной паре носителя при пропитке; II — образование поверхностного кластера при прокалке при $\leq$ 450 °C; III — дегидроксилирование, рост кристаллитов Co_3O_4 и внедрение Co^{2+}_{Td} в решётку носителя при $\geq$ 600 °C

При повышении температуры прокалки до 600 °C и выше дегидратация приводит к «отрыву» OH-групп; кластеры разрушаются, их кобальт частично переходит в кристаллиты Co_3O_4, которые укрупняются, а частично внедряется в решётку носителя в виде Co^{2+}_{Td}. Эта модель объясняет одновременно рост кристаллитов Co_3O_4 при сохранении хемосорбции кислорода (раздел 3.3), увеличение хемосорбции CO_2 при освобождении основных OH-групп, независимость количества сильных кислотных центров от содержания кобальта (раздел 3.4), присутствие легко восстанавливаемых гидроксикобальтовых B/L-центров (раздел 3.5) и появление плато ТПВ только у образцов, прокалённых при 450 °C (раздел 3.6).

3.8. Каталитические свойства в синтезе Фишера–Тропша

Каталитические свойства изучены для систем с 5–20 % CoO на γ-Al_2O_3, полученных пропиткой и соосаждением и прокалённых при 450, 600 и 850 °C, систем на γ-Al_2O_3, модифицированном катионами переходных металлов, ионами K^+ и F^- (15 % CoO, 450 °C), а также катализаторов на (η + γ)-, θ-, (θ + α)-, α-Al_2O_3, алюмосиликате и силикагелях (табл. 1). На кобальтовых катализаторах γ- и (η + γ)-Al_2O_3 конверсия CO с образованием CO_2 в продуктах достигала 43,8 %.

На рис. 11 обобщены результаты испытаний катализаторов, полученных методом смешения, при разных температурах опыта — независимо от содержания кобальта и условий прокалки — в координатах «конверсия CO — отношение хемосорбированных O_2/CO_2». Видно, что активность катализатора определяется соотношением поверхности кобальта и свободной поверхности носителя. Особенно отчётливо эта зависимость проявляется при 200–225 °C: при $O_2/CO_2 < 2{,}3$ конверсия CO не превышает 10–15 %, при 225 °C она скачкообразно возрастает до $\approx$ 65 % уже при отношении $\approx$ 2,5 и достигает 97–100 % при 3–3,5, а при 200 °C резкий рост (до $\approx$ 71 %) происходит между значениями 2,5 и 3,0. Для каждой температуры опыта существует своё критическое значение отношения; с повышением температуры точка резкого роста конверсии смещается в сторону меньших значений O_2/CO_2, и при 250–275 °C конверсия заметно растёт уже при отношении 0,7–1,7. При 175 °C конверсия CO при любых O_2/CO_2 остаётся на уровне 1–13 %.

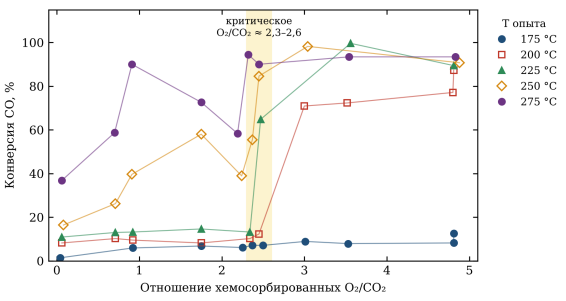


Рис. 11. Зависимость конверсии CO от отношения хемосорбированных O_2/CO_2 для катализаторов, полученных методом смешения, при различных температурах опыта. Выделена область критических значений отношения

Наличие критического значения O_2/CO_2 свидетельствует о том, что избыточное количество свободных OH-групп носителя (высокая хемосорбция CO_2) оказывает тормозящее действие на конверсию CO. При 275 °C конверсия CO на наиболее активных образцах (90–95 %) практически не меняется с ростом отношения O_2/CO_2, что объясняется приближением к равновесию и согласуется с термодинамическим расчётом (раздел 3.1).

3.9. Влияние модифицирования носителя ионами F^- и K^+

Если часть активных центров кобальтовых катализаторов связана с OH-группами носителя, то модифицирование ионами, способными замещать различные типы гидроксильных групп, должно существенно влиять на формирование этих центров. Для проверки этого предположения изучены катализаторы 15 % CoO/γ-Al_2O_3 (450 °C), модифицированные фтором и калием (табл. 7, рис. 12).

Таблица 7. Конверсия CO и образование CO_2 (%) на катализаторах 15 % CoO/γ-Al_2O_3-450, модифицированных ионами F^- и K^+

Модификатор, % масс.	175 °C	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C
—	23,4 / 7,0	96,1 / 43,0	97,5 / 43,5	99,0 / 44,3	—
F^- 0,27	46,8 / 0,9	84,5 / 45,9	86,9 / 51,1	93,8 / 53,4	97,5 / 50,1
F^- 1,8	4,2 / 2,0	3,6 / 1,5	7,0 / 1,7	13,5 / 2,8	31,8 / 5,8
K^+ 0,1	6,6 / 5,7	5,4 / 3,7	7,9 / 4,0	12,1 / 7,6	45,9 / 31,1
K^+ 0,5	11,1 / 0	9,3 / 0	84,1 / 30,1	90,8 / 39,4	94,3 / 45,7
K^+ 1,0	23,4 / 0	11,0 / 0	41,7 / 22,1	96,5 / 61,6	91,9 / 55,2

В ячейках указаны конверсия CO / образование CO_2, %.

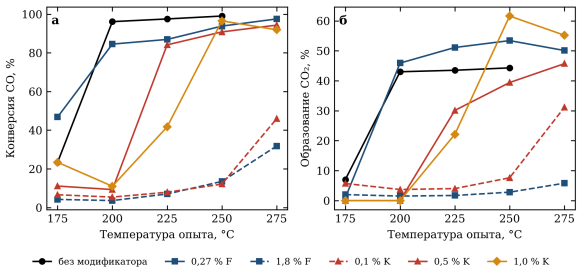


Рис. 12. Влияние модифицирования носителя ионами F^- и K^+ на конверсию CO (а) и образование CO_2 (б) на катализаторах 15 % CoO/γ-Al_2O_3-450 при различных температурах опыта

Фтор. При малом содержании F^- (0,27 %) конверсия CO при 175 °C возрастает вдвое по сравнению с немодифицированным образцом (46,8 против 23,4 %), а образование CO_2 снижается с 7,0 до 0,9 %, т.е. увеличивается доля CO, превращаемого без образования CO_2. Это можно объяснить ростом числа поверхностных кластеров. Известно, что ионы фтора обмениваются на основные OH-группы носителя; при малом их содержании кислотно-основная пара, на которой формируется кластер, будет состоять из F^- и соседней кислой OH-группы. Как более электроотрицательный элемент, фтор усиливает бренстедовскую кислотность соседней OH-группы и тем самым облегчает закрепление ионов $[Co(H_2O)_n]^{2+}$ по механизму обмена с протоном, а за счёт электростатических сил сильнее удерживает гидратированные ионы кобальта. Поэтому на модифицированном малым количеством фтора носителе кластеры формируются с большей вероятностью, чем на исходном γ-Al_2O_3.

При высоком содержании фтора (1,8 %) активность катализатора резко падает: конверсия CO не превышает 4–14 % при 175–250 °C и лишь при 275 °C достигает 31,8 %. Отсутствие плато при восстановлении такого образца указывает на то, что кластеры на нём не образуются — центры их формирования «уничтожаются». Кроме того, при большом содержании ионы фтора оказываются по соседству с кристаллитами оксида кобальта и за счёт электроноакцепторных свойств затрудняют восстановление активного компонента, что подтверждается смещением максимума восстановления в область более высоких температур.

Калий. Введение 0,1 % K^+ вызывает резкое падение активности во всём интервале 175–250 °C (5–12 %). С увеличением содержания калия активность при 225–250 °C восстанавливается и при

0,5–1,0 % K^+ становится соизмеримой с активностью немодифицированного катализатора (84–97 %). Характерной особенностью калийсодержащих образцов является отсутствие CO_2 в продуктах при 175–200 °C: весь превращённый CO расходуется без образования диоксида углерода. При более высоких температурах выход CO_2 растёт и для образца с 1 % K^+ при 250 °C (61,6 %) превышает значение для немодифицированного катализатора. Калий изменяет и состав жидких продуктов: при росте его содержания от 0,1 до 1 % доля олефинов в жидкой фракции снижается, а средняя длина цепи алканов увеличивается; при 0,1 % K^+ отмечен значительный выход ароматических углеводородов. Повышение температуры прокалки катализатора с 1 % K^+ до 600 °C снижает его активность, по-видимому, вследствие усиления дегидроксилирования поверхности при формировании кристаллитов активного компонента.

Механизм действия калия, на наш взгляд, состоит в следующем. При малых концентрациях K^+ взаимодействует с наиболее кислыми OH-группами носителя, т.е. блокирует центры закрепления кобальта, что и вызывает падение активности. С ростом концентрации калий взаимодействует и с остальными гидроксильными группами, а затем образует на поверхности K_2O. При нанесении водного раствора соли кобальта K_2O переходит в KOH, который взаимодействует с $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ с образованием на поверхности скрытокристаллического $Co(OH)_2$; при прокалке последний даёт микрокристаллический оксид кобальта. При восстановлении такого образца образуется кластер, аналогичный кластеру на исходном γ-Al_2O_3, с той разницей, что OH-группы в нём замещены группами –OK. Подтверждением служит увеличение доли CO, превращаемого без образования CO_2.

3.10. Два механизма синтеза Фишера–Тропша на кобальт-алюмооксидных катализаторах

Сопоставление физико-химических и каталитических данных позволяет заключить, что СФТ на кобальтовых катализаторах, нанесённых на γ- и (η + γ)-Al_2O_3, протекает по двум механизмам. На восстановленных поверхностных кластерах $[\,Al^{3+}_{Oh}\text{–}OH\cdots(CoO)_n\cdots Co^{2+}_{Td}\text{–}OH\,]$ реакция идёт без образования CO_2, и кислород CO удаляется в виде воды. На кристаллитах металлического кобальта реакция сопровождается образованием CO_2, вклад которого в общую конверсию возрастает до 43,8 %. Повышение температуры прокалки, уменьшающее число кластеров, и повышение температуры опыта увеличивают вклад второго механизма. Термодинамический анализ показывает, что при $H_2/CO = 2$ равновесие допускает превращение до четверти углерода в CO_2 (раздел 3.1); поэтому реальная доля CO_2 в продуктах определяется соотношением двух типов активных центров, которое можно регулировать условиями прокалки и модифицированием носителя. Полученные закономерности открывают возможность целенаправленного конструирования катализаторов СФТ с повышенной долей превращения CO без образования CO_2, что важно для повышения углеродной эффективности GTL-процессов [4, 5].

3.11. Сопоставление с литературными данными и практические рекомендации

Полученные результаты согласуются с общими представлениями о кобальт-алюмооксидных катализаторах и одновременно уточняют их. Известно, что прочное взаимодействие кобальта с γ-Al_2O_3 снижает степень восстановления и приводит к образованию трудновосстанавливаемых поверхностных соединений, доля которых растёт с уменьшением содержания кобальта [15, 16]. Наши данные это подтверждают: при 5 % CoO кобальт остаётся рентгеноаморфным, а хемосорбция кислорода на образцах, прокалённых при 600–850 °C, практически отсутствует ($0{,}3$–$0{,}4\cdot10^{-2}$ мкмоль/м^2). Двухступенчатое восстановление Co_3O_4 через CoO, описанное в классических работах по ТПВ [17], проявляется и в исследованных образцах в виде максимумов при $\approx$ 300 и $\approx$ 400 °C. Однако опыты с реокислением показали, что низкотемпературный максимум, обычно приписываемый стадии $Co_3O_4 \rightarrow CoO$, в катализаторах на γ-Al_2O_3 может включать значительный вклад дегидратации поверхностных OH-групп. Это необходимо учитывать при количественной оценке степени восстановления по данным ТПВ.

Модель поверхностных центров γ-Al_2O_3, предложенная Кнёцингером и Ратнасами [14], предсказывает существование основных терминальных и кислых мостиковых OH-групп, образующих вместе с координационно ненасыщенными ионами Al^{3+} кислотно-основные пары. Предложенный нами механизм закрепления $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ на таких парах непосредственно опирается на эту модель и объясняет, почему модифицирование носителя ионами F^- (замещающими основные OH-группы) и K^+ (взаимодействующими прежде всего с кислыми OH-группами) столь различно влияет на активность. Важно, что эффект малых добавок фтора (0,27 %) оказался положительным, тогда как увеличение его содержания до 1,8 % полностью подавляет активность; аналогичная немонотонная зависимость характерна и для калия. Это указывает на необходимость тонкой дозировки модификаторов, сопоставимой по значимости с подбором содержания благородных металлов-промоторов [23, 24, 26].

Влияние размера частиц кобальта на активность, установленное на модельных катализаторах [11, 13], в исследованных системах проявляется опосредованно: при одинаковом содержании кобальта рост кристаллитов Co_3O_4 с температурой прокалки сопровождается уменьшением числа поверхностных кластеров и увеличением вклада механизма с образованием CO_2. Отношение хемосорбированных O_2/CO_2, объединяющее информацию о поверхности кобальта и свободной поверхности носителя, оказалось более информативным дескриптором активности, чем каждая из величин в отдельности. Этот параметр легко определяется экспериментально и может использоваться для экспресс-оценки катализаторов при подборе условий их приготовления.

Наконец, термодинамический анализ показывает, что при испытаниях на газе с $H_2/CO \approx 2$ образование CO_2 в количестве до четверти превращённого углерода не противоречит равновесию, а снижение выхода CO_2 термодинамически достижимо прежде всего за счёт увеличения доли водорода. Это согласуется с выводами о целесообразности регулирования отношения H_2/CO на стадии автотермического риформинга [4] и оптимизации расхода метана в схеме GTL [5]. Устойчивость катализаторов в длительной эксплуатации, определяемая спеканием, окислением и углеотложением [27], в настоящей работе не изучалась и является предметом дальнейших исследований. Практические рекомендации, вытекающие из полученных результатов, обобщены в табл. 8.

Таблица 8. Факторы приготовления катализатора, их влияние и рекомендации

Фактор	Наблюдаемое влияние	Рекомендация
Температура прокалки	450 °C — сохраняются кластеры (плато ТПВ); $\geq$ 600 °C — дегидроксилирование, рост Co_3O_4 (до 233 Å), внедрение Co^{2+}_{Td}	прокалка при $\approx$ 450 °C для максимального числа центров, превращающих CO без образования CO_2
Содержание CoO	5 % — рентгеноаморфный, трудновосстанавливаемый Co; 20 % — торможение образования γ-Al_2O_3	10–20 % CoO при обеспечении O_2/CO_2 выше критического значения
Отношение O_2/CO_2	критическое значение $\approx 2{,}3$–$3{,}0$ при 200–225 °C	использовать как экспресс-дескриптор при подборе условий приготовления
Модифицирование F^-	0,27 % — рост активности при 175 °C, снижение CO_2; 1,8 % — подавление активности	малые добавки ($\leq 0{,}3$ %)
Модифицирование K^+	0,1 % — падение активности; 0,5–1,0 % — восстановление активности, отсутствие CO_2 при 175–200 °C, удлинение цепи	0,5–1,0 % при прокалке не выше 450 °C
Состав синтез-газа	$H_2/CO = 1$ — до 0,64 моль C(тв); $H_2/CO \geq 3$ — подавление CO_2 и углеотложения	$H_2/CO \geq 2$; повышение доли H_2 для снижения выхода CO_2

4. Выводы

1. Термодинамический анализ системы C–H–O методом минимизации энергии Гиббса показал, что при $H_2/CO = 2$, давлении 10 атм и температурах 400–700 K равновесная конверсия CO пре-

вышает 99 %, при этом около четверти углерода переходит в CO_2; выше 800 K равновесие смещается в сторону исходных веществ (конверсия 66 % при 1000 K). При $H_2/CO = 1$ равновесный выход конденсированного углерода достигает 0,58–0,64 моль на 1 моль CO, а при $H_2/CO \geq 3$ углеотложение и образование CO_2 термодинамически подавлены. Значительная доля CO_2 в продуктах СФТ на газе с $H_2/CO \approx 2$ обусловлена материальным балансом системы.

2. В катализаторах $CoO_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ рост кристаллитов Co_3O_4 (от 124 до 233 Å) и $\gamma\text{-}Al_2O_3$ при повышении содержания кобальта и температуры прокалки протекает независимо, т.е. эпитаксиальный рост Co_3O_4 на носителе отсутствует. Высокое содержание кобальта (20 % CoO) тормозит превращение псевдобемита в $\gamma\text{-}Al_2O_3$, что указывает на существование критической концентрации ионов кобальта.

3. Количество сильных кислотных центров (0,059–0,064 ммоль/г) не зависит от содержания кобальта, следовательно, алюминат кобальта не является центром формирования Co_3O_4. Методом ИК-спектроскопии адсорбированного NH_3 выявлены легко восстанавливаемые гидроксикобальтовые соединения, проявляющие себя как B-центры в окисленном и L-центры в восстановленном состоянии.

4. Данные хемосорбции O_2 и CO_2, ТПВ и ТПД с реокислением показывают, что наряду с Co_3O_4, CoO и Co^{2+}_{Td} на поверхности присутствует рентгеноаморфный кобальт, связанный с основными OH-группами носителя. Предложена модель поверхностного кластера $[\,Al^{3+}_{Oh}\text{–OH}\cdots(CoO)_n\cdots Co^{2+}_{Td}\text{–OH}\,]$, формирующегося на кислотно-основных парах $\gamma\text{-}Al_2O_3$ при пропитке и разрушающегося при прокалке выше 450 °C с ростом кристаллитов Co_3O_4.

5. Активность катализаторов в СФТ определяется отношением хемосорбированных O_2/CO_2; для каждой температуры опыта существует критическое значение этого отношения ($\approx$ 2,3–3,0 при 200–225 °C), выше которого конверсия CO резко возрастает, а избыток свободных OH-групп носителя тормозит реакцию.

6. Модифицирование носителя малым количеством фтора (0,27 %) удваивает конверсию CO при 175 °C и снижает образование CO_2, тогда как 1,8 % F^- подавляет активность. Калий в количестве 0,1 % резко снижает активность, а при 0,5–1,0 % активность восстанавливается до уровня немодифицированного катализатора при отсутствии CO_2 в продуктах при 175–200 °C; калий уменьшает долю олефинов и увеличивает длину цепи алканов.

7. СФТ на кобальт-алюмооксидных катализаторах протекает по двум механизмам: без образования CO_2 на поверхностных кластерах и с образованием CO_2 на кристаллитах кобальта. Повышение температуры прокалки и температуры опыта увеличивает вклад второго механизма; регулирование соотношения двух типов центров условиями прокалки и модифицированием носителя открывает путь к повышению углеродной эффективности процесса.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Dry M.E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000 // Catalysis Today. — 2002. — Vol. 71, No. 3–4. — P. 227–241. — DOI: https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9.

[2] Jahangiri H., Bennett J., Mahjoubi P., Wilson K., Gu S. A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas // Catalysis Science & Technology. — 2014. — Vol. 4, No. 8. — P. 2210–2229. — DOI: https://doi.org/10.1039/C4CY00327F.

[3] Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer–Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels // Chemical Reviews. — 2007. — Vol. 107, No. 5. — P. 1692–1744. — DOI: https://doi.org/10.1021/cr050972v.

[4] Beshimov U.T., Maxsumov A.G., Jumayev Sh.Sh., Azamatov O'.R., Mashayev E.E. Avtotermik riforming reaktorida metan oqimi o'zgarishining sintez-gaz H_2/CO nisbati va Fischer–Tropsch wax mahsulotlari selektivligiga ta'siri // Journal of Future. — 2026. — Vol. 2, Iss. 3. — P. 8–12. — DOI: https://doi.org/10.66960/jof.3093-8899.00030.

[5] Beshimov U.T., Azamatov U.R., Makhsumov A.G., Mashaev E.E. MATLAB-based optimization of methane feed intake in a GTL plant for synthetic fuel production // Muhandislik va iqtisodiyot. — 2026. — Vol. 4, No. 3. — P. 10–18. — DOI: https://doi.org/10.5281/zenodo.19054390.

[6] Dadamirzaev H.S., Obidov S.B., Rakhimov H.N., Mashaev E.E. Development of a laboratory installation for syngas production from ethanol via catalytic reforming // Development of Science. — 2026. — Vol. 2, No. 3. — P. 34–48.

[7] Juraev V.N., Mirzaakbarov R.M., Makhsumov A.G., Mashaev E.E. Thermal-oxidative pyrolysis of waste tires: product characterization and potential for resource recovery and bitumen modification // Journal of Future. — 2026. — Vol. 2, Iss. 1. — P. 32–40. — DOI: https://doi.org/10.66960/jof.3093-8899.00017.

[8] Mashaev E.E., Xudoyberdiyev A.I., Talipova I.E., Lukasheva D.E., Mezentseva Y.Y., Urakov X.B., Pardayeva M.S. Characterization of hydrocarbon liquid by-product from polyethylene wax production: GC–MS composition and fuel property evaluation // Journal of Future. — 2026. — Vol. 2, Iss. 2. — P. 13–26. — DOI: https://doi.org/10.66960/jof.3093-8899.00022.

[9] van der Laan G.P., Beenackers A.A.C.M. Kinetics and selectivity of the Fischer–Tropsch synthesis: a literature review // Catalysis Reviews: Science and Engineering. — 1999. — Vol. 41, No. 3–4. — P. 255–318. — DOI: https://doi.org/10.1081/CR-100101170.

[10] Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts // Applied Catalysis A: General. — 1997. — Vol. 161. — P. 59–78. — DOI: https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00186-5.

[11] Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H.P.C.E., Oosterbeek H., Holewijn J.E., Xu X., Kapteijn F., van Dillen A.J., de Jong K.P. Cobalt particle size effects in the Fischer–Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts // Journal of the American Chemical Society. — 2006. — Vol. 128. — P. 3956–3964. — DOI: https://doi.org/10.1021/ja058282w.

[12] Reuel R.C., Bartholomew C.H. The stoichiometries of H_2 and CO adsorptions on cobalt: effects of support and preparation // Journal of Catalysis. — 1984. — Vol. 85. — P. 63–77.

[13] Bezemer G.L., Radstake P.B., Koot V., van Dillen A.J., Geus J.W., de Jong K.P. Preparation of Fischer–Tropsch cobalt catalysts supported on carbon nanofibers and silica using homogeneous deposition–precipitation // Journal of Catalysis. — 2006. — Vol. 237. — P. 291–302. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.11.015.

[14] Knözinger H., Ratnasamy P. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites // Catalysis Reviews: Science and Engineering. — 1978. — Vol. 17, No. 1. — P. 31–70. — DOI: https://doi.org/10.1080/03602457808080878.

[15] Jacobs G., Das T.K., Zhang Y., Li J., Racoillet G., Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts // Applied Catalysis A: General. — 2002. — Vol. 233. — P. 263–281. — DOI: https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00195-3.

[16] Wang W.-J., Chen Y.-W. Influence of metal loading on the reducibility and hydrogenation activity of cobalt/alumina catalysts // Applied Catalysis. — 1991. — Vol. 77. — P. 223–233.

[17] Arnoldy P., Moulijn J.A. Temperature-programmed reduction of CoO/Al_2O_3 catalysts // Journal of Catalysis. — 1985. — Vol. 93. — P. 38–54. — DOI: https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90149-6.

[18] Khodakov A.Y., Lynch J., Bazin D., Rebours B., Zanier N., Moisson B., Chaumette P. Reducibility of cobalt species in silica-supported Fischer–Tropsch catalysts // Journal of Catalysis. — 1997. — Vol. 168, No. 1. — P. 16–25. — DOI: https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1573.

[19] Chernavskii P.A., Khodakov A.Y., Pankina G.V., Girardon J.-S., Quinet E. In situ characterization of the genesis of cobalt metal particles in silica-supported Fischer–Tropsch catalysts using Foner magnetic method // Applied Catalysis A: General. — 2006. — Vol. 306. — P. 108–119. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.033.

[20] Enache D., Rebours B., Roy-Auberger M., Revel R. In situ XRD study of the influence of thermal treatment on the characteristics and the catalytic properties of cobalt-based Fischer–Tropsch catalysts // Journal of Catalysis. — 2002. — Vol. 205. — P. 346–353. — DOI: https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3462.

[21] de la Peña O'Shea V.A., Homs N., Fierro J.L.G., Ramírez de la Piscina P. Structural changes and activation treatment in a Co/SiO_2 catalyst for Fischer–Tropsch synthesis // Catalysis Today. — 2006. — Vol. 114. — P. 422–427. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.065.

[22] Khodakov A., Ducreux O., Lynch J., Rebours B., Chaumette P. Structural modification of cobalt catalysts: effect of wetting studied by X-ray and infrared techniques // Oil & Gas Science and Technology — Rev. IFP. — 1999. — Vol. 54. — P. 525–536. — DOI: https://doi.org/10.2516/ogst:1999045.

[23] Jacobs G., Ji Y., Davis B.H., Cronauer D.C., Kropf A.J., Marshall C.L. Fischer–Tropsch synthesis: temperature programmed EXAFS/XANES investigation of the influence of support type, cobalt loading, and noble metal promoter addition to the reduction behavior of cobalt oxide particles // Applied Catalysis A: General. — 2007. — Vol. 333. — P. 177–191.

[24] Vada S., Hoff A., Ådnanes E., Schanke D., Holmen A. Fischer–Tropsch synthesis on supported cobalt catalysts promoted by platinum and rhenium // Topics in Catalysis. — 1995. — Vol. 2. — P. 155–162.

[25] Jacobs G., Ribeiro M.C., Ma W., Ji Y., Khalid S., Sumodjo P.T.A., Davis B.H. Group 11 (Cu, Ag, Au) promotion of 15%Co/Al_2O_3 Fischer–Tropsch synthesis catalysts // Applied Catalysis A: General. — 2009. — Vol. 361. — P. 137–151.

[26] Cook K.M., Poudyal S., Miller J.T., Bartholomew C.H., Hecker W.C. Reducibility of alumina-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts: effects of noble metal type, distribution, retention, chemical state, bonding, and influence on cobalt crystallite size // Applied Catalysis A: General. — 2012. — Vol. 449. — P. 69–80.

[27] Rytter E., Holmen A. Deactivation and regeneration of commercial type Fischer–Tropsch Co-catalysts — a mini-review // Catalysts. — 2015. — Vol. 5, No. 2. — P. 478–499. — DOI: https://doi.org/10.3390/catal5020478.

[28] Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables. 4th ed. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. Monograph No. 9. — Washington: American Chemical Society; New York: American Institute of Physics, 1998. — 1951 p.

[29] Mashaev E., Makhsumov A., Ziyadullaev O., Otamukhamedova G. Studying the structure of bis-carbamate of the MEE series by IR spectral analysis method // Science and Innovation. — 2024. — Vol. 3, No. A1. — P. 85–90. — DOI: https://doi.org/10.5281/zenodo.10511127.

[30] Nazirov J.S., Urazov F.B., Ismailov B.M., Mashaev E.E. Development of a laboratory setup for assessing the activity of synthesized copper-containing catalysts // Muhandislik va iqtisodiyot. — 2026. — № 10. — P. 206–214.