

Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера – Тропша

Л.С.Глебов, Г.А.Клигер

Государственная академия нефти и газа им. И.М.Губкина

117917 Москва, Ленинский просп., 65, факс (095) 135–8895

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук

117912 Москва, Ленинский просп., 29, факс (095) 230–2224

Рассмотрены литературные данные об основных типах экспериментальных молекулярно-массовых распределений продуктов синтеза Фишера – Тропша и проведена их классификация. Рассмотрено влияние состава катализатора и режимных параметров синтеза Фишера – Тропша на тип молекулярно-массового распределения. Обсуждены возможные механизмы роста и обрыва углеродной цепи в синтезе Фишера – Тропша с использованием имеющихся данных по молекулярно-массовому распределению. Библиография — 94 ссылки.

Оглавление

I. Введение	192
II. Модели молекулярно-массового распределения	192
III. Экспериментальные молекулярно-массовые распределения	196
IV. Влияние условий синтеза Фишера – Тропша на молекулярно-массовое распределение	199

I. Введение

Изучение молекулярно-массового распределения (ММР) продуктов, получающихся в синтезе Фишера – Тропша (ФТ), — быстро развивающееся направление исследований. Практически в каждой работе, опубликованной после 1980 г. и посвященной ФТ-синтезу, приводятся данные по ММР получаемых продуктов. Эти данные представляют большой интерес для понимания механизма ФТ-синтеза и могут служить базой в решении такой важной и сложной проблемы, как регулирование селективности процесса. Увеличение числа публикаций в этом направлении в известной степени обусловлено успехами развития методов определения количественного и качественного состава многокомпонентных смесей органических соединений, прежде всего высокоэффективной газожидкостной капиллярной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

В монографиях и обзорах по ФТ-синтезу^{1–9} молекулярно-массовому распределению продуктов уделено недостаточное внимание. Например, в книге «Химические вещества из угля»,¹ восьмая глава которой целиком посвящена ФТ-синтезу, данные по ММР отсутствуют. В монографиях^{10, 11} рассмотрение ММР ограничено данными, получен-

ными до 1980 г. включительно. В связи с этим возникла необходимость обобщить теоретические и экспериментальные исследования ММР, появившиеся в литературе за последние 15 лет.

II. Модели молекулярно-массового распределения

Впервые экспериментально найденное молярное распределение n -алканов, полученных в ФТ-синтезе, как функцию от числа атомов углерода в молекуле, представил Херингтон¹² [табл. 1, уравнение (1)]. Из уравнения (1) следует, что отношение молярной доли m_n n -алкана с n атомами углерода в молекуле к сумме молярных долей n -алканов с числом атомов углерода от $n + 1$ до ∞ есть величина постоянная и равная β_n .

Авторы работы¹³ на основании экспериментальных данных по ММР углеводородов — продуктов ФТ-синтеза — получили уравнение (2), из которого следует, что отношение молярных долей n -алканов с числами атомов углерода в молекуле $n + 1$ (m_{n+1}) и n (m_n) в пределах ошибки эксперимента не зависит от n и равно α . Значения параметра распределения продуктов ФТ-синтеза α находятся в интервале $0 < \alpha < 1$. Нетрудно показать, что в случае независимости β_n от n , параметры α и β связаны между собой соотношением

$$\alpha = \frac{1}{1 + \beta}.$$

Уравнения (1) и (2) были получены в результате анализа монокомпонентных[†] продуктов, представляющих в основном смеси n -алканов. В работе¹⁴ предпринята попытка вывести уравнение распределения продуктов ФТ-синтеза, в

Л.С.Глебов. Доктор химических наук, профессор кафедры промышленной экологии ГАНГ. Область научных интересов: нефтехимический синтез, органический катализ, каталитическое гидрирование оксида углерода, промышленная экология.

Г.А.Клигер. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ИНХС РАН. Область научных интересов: нефтехимический синтез, каталитический органический синтез, химия одноуглеродных молекул.

[†] Под компонентами продуктов ФТ-синтеза понимают органические соединения одного класса (n -алканы, n -алканолы и т.д.).

Таблица 1. Уравнения, описывающие молекулярно-массовые распределения продуктов ФТ-синтеза

Уравнение	Номер уравнения	Автор(ы) уравнения	Продукты ФТ-синтеза, для которых впервые было применено это уравнение	Ссылки
$m_n = \beta_n \sum_{i=1}^{\infty} m_{ni}$	(1)	Е.Херингтон	<i>n</i> -Алканы	12
$m_n = m_{ni} \alpha^{n-1}$	(2)	Р.Андерсон, Р.Фридель, Г.Сторч	»	13
$m_n = (1 - \alpha) \sum_{i=1}^{\infty} m_{ni} \alpha^{i-1}$	(3)	А.Н.Шуйкин, Ю.Б.Крюков, А.Н.Башкиров	<i>n</i> -Алканолаы	14
$\lg m_n = \lg \left[(1 - \alpha) \sum_{i=1}^{\infty} m_{ni} \right] + (n - 1) \lg \alpha$	(3')	»	»	
$g_n = (\ln^2 \alpha) n \alpha^n$	(4)	Г.Шульц	<i>n</i> -Алканы, <i>n</i> -алканолаы, <i>n</i> -алкиламинаы	15, 18
$\lg(g_n/n) = \lg(\ln^2 \alpha) + n \lg \alpha$	(4')	»	»	
$m_n = (1 - \alpha) \alpha^{n-1}$	(5)	П.Флори	<i>n</i> -Алканы, алкены, алканолаы	19
$\lg m_n = \lg[(1 - \alpha)/\alpha] + n \lg \alpha$	(5')	»	»	
$\lg m_n = \lg(1 - \alpha) + (n - 1) \lg \alpha$	(5'')	»	»	
$g_n = (1 - \alpha)^2 n \alpha^{n-1}$	(5''')	Р.Мейдон	<i>n</i> -Алканы	20

Примечание. m_n и g_n — мольная и массовая доли компонентов продуктов ФТ-синтеза с n атомами углерода в молекуле соответственно.

которых помимо углеводородов находится значительное количество кислородсодержащих соединений (главным образом спиртов). Уравнение (3), описывающее ММР спиртов, получено путем комбинации известных формул для m_n -члена

$$m_n = m_1^{n-1}$$

и суммы n членов

$$\sum_{n=1}^{\infty} m_n = \frac{m_1}{1 - \alpha}$$

бесконечно убывающей геометрической прогрессии, где α — знаменатель прогрессии. Под $\sum m_n$ авторы работы¹⁴ понимали сумму молей (или величин им пропорциональных) кислородсодержащих соединений, образующихся в ФТ-синтезе. Экспериментальные данные по составу кислородсодержащих соединений обрабатывались с использованием уравнения (3') — логарифмической формы уравнения (3). В координатах $\lg m_n - n$ зависимость ММР от n для *n*-алканолаов имеет вид прямой, что свидетельствует о выполнимости этого уравнения применительно к описанию ММР кислородсодержащих продуктов ФТ-синтеза.

1. Распределение Андерсона — Шульца — Флори

До появления работы¹⁵ анализ ММР продуктов ФТ-синтеза носил несистематический характер. Авторы этой и ряда последующих работ, обобщенных в монографии¹¹, применили для описания ММР продуктов ФТ-синтеза хорошо известные из химии полимеров уравнения Шульца¹⁶ (4) и Флори¹⁷ (5). Эти уравнения выведены для анализа ММР полимеров, полученных соответственно радикальной полимеризацией и линейной поликонденсацией. Молекулярно-массовые распределения, рассчитанные по уравнениям (4) и (5), близки при значениях $\alpha > 0.5$,^{11, 15} поэтому оба уравнения применяют с одинаковым успехом. Более удобны для анализа логарифмические формы уравнений Шульца (4') и Флори (5'), (5''). Для иллюстрации на рис. 1 приведены теоретические ММР монофункционального продукта, рассчитанные по уравнению (5''') для $\alpha = 0.9$. Отметим при этом, что сущест-

вует внутренний контроль соответствия распределения уравнениям (4') и (5') или (5'') по равенству значений α , вычисленных двумя независимыми способами — из тангенса угла наклона прямой ($\alpha_{\lg}$) и из отрезка, отсекаемого ею на оси ординат ($\alpha_{\text{отс}}$). Возможность описания ММР продуктов с

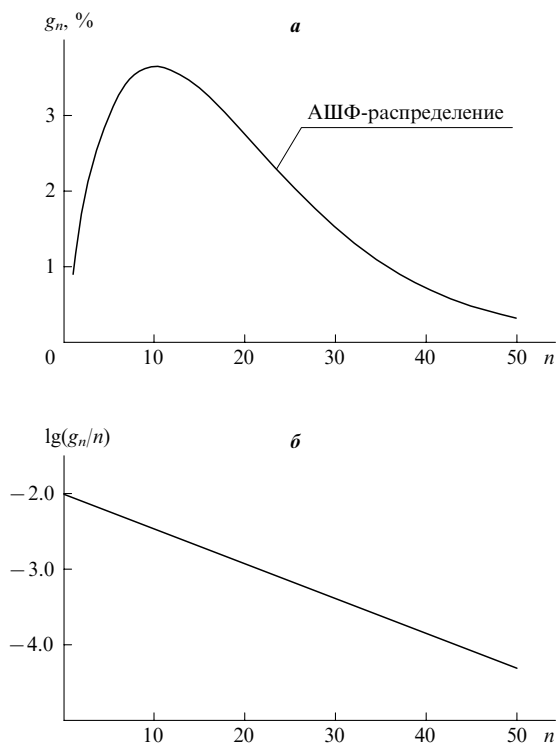


Рис. 1. Нормальное распределение Андерсона — Шульца — Флори продукта ФТ-синтеза при $\alpha = 0.9$.²⁵
а — в координатах $g_n - n$; б — в полулогарифмических координатах $\lg(g_n/n) - n$

$$k_p / \left(k_p + \sum_i k_o^i \right) = \alpha$$

позволяет получить уравнение Флори для интермедиатов:

$$[C_n] / \sum_{n=1}^{\infty} [C_n] = (1 - \alpha) \alpha^{n-1}. \quad (8)$$

Видно, что $[C_n]/[C_{n-1}] = \alpha$, а поскольку $M_n^i = k_o^i [C_n]$ и $M_{n-1}^i = k_o^i [C_{n-1}]$, то

$$\frac{M_n}{M_{n-1}} = \alpha. \quad (9)$$

Из выражения (9) следует, что если рост углеродной цепи компонентов продуктов ФТ-синтеза происходит по схеме 4, то данные по составу таких продуктов в полулогарифмических координатах уравнения Флори должны укладываться на прямые с одинаковым углом наклона. Решив систему

$$\begin{aligned} \sum_i \dot{M}_1^i &= \sum_i k_o^i [C_1], \\ \sum_i \dot{M}_2^i &= \sum_i k_o^i [C_2], \\ &\dots \\ \sum_i \dot{M}_n^i &= \sum_i k_o^i [C_n] \end{aligned} \quad (10)$$

после интегрирования выражения для мольной доли i -компонентов продуктов получим

$$\sum_i m_n^i = \sum_i M_n^i / \sum_{n=1}^{\infty} \left(\sum_i M_n^i \right) = (1 - \alpha) \alpha^{n-1}, \quad (11)$$

$$\sum_i g_n^i = n (\ln^2 \alpha) \alpha^n. \quad (11')$$

Выражения (11) и (11') представляют собой уравнения Флори (5) и Шульца (4) для поликомпонентного продукта. Отличия уравнений (11) от (5) и (11') от (4) состоят в том, что в левой части (11) находится сумма мольных долей, а в (11') — сумма массовых долей i -компонентов продукта с одинаковым числом атомов углерода. Уравнение, аналогичное (11), для частного случая образования n -алканов и n -алканолов было получено также в работе²⁴.

Рост цепи с двумя интермедиатами. В отличие от классической модели АШФ-распределения, в статье²⁵ рассмотрен рост углеродной цепи монокомпонентного продукта с участием двух интермедиатов $[C_1]$ и $[C_2]$. Для этого случая скорость образования $[C_n]$ -интермедиата в стационарном состоянии при $n \geq 3$ описывается уравнением

$$\begin{aligned} \dot{[C_n]} &= k_p [C_{n-1}] - k_p [C_n] - k_o [C_n] + \\ &+ k_p^* [C_{n-2}] - k_p^* [C_n] = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь параметр молекулярно-массового распределения α^* определяется соотношением

$$\alpha^* = \frac{k_p}{k_p + k_o + k_p^*} = \frac{\alpha}{1 + y\alpha}, \quad (13)$$

где $y = k_p^*/k_p$.

Аналитическое решение уравнения (12) дано в работе²⁵. На рис. 2 приведены расчетные кривые молекулярно-массового распределения при двух значениях y . Видно, что эти кривые имеют осциллирующий характер.

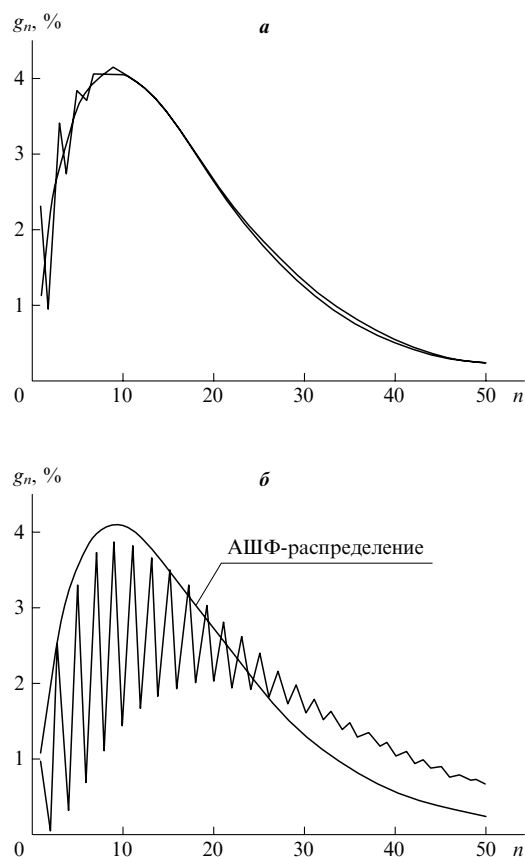


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение продукта ФТ-синтеза в случае роста углеродной цепи с участием C_1 - и C_2 -интермедиатов при разных значениях y : 1 (а), 10 (б)²⁵

Двойной характер обрыва цепи. В работе²⁵ проанализирован усложненный вариант обрыва углеродной цепи, обусловленный возможностью образования части монокомпонентного продукта с числом атомов углерода n за счет взаимодействия интермедиатов с числами атомов углерода в молекуле, равными $(n-m)$ и m . В этом случае для стационарного состояния скорость образования $[C_n]$ -интермедиата описывается уравнением (14), причем такой обрыв учтен в виде члена $k_o' [C_n]$

$$\dot{[C_n]} = k_p [C_{n-1}] - (k_p + k_o + k_o') [C_n] = 0. \quad (14)$$

Параметр ММР α' для этого случая определяется соотношением

$$\alpha' = \frac{k_p}{k_p + k_o + k_o'} = \frac{\alpha}{1 + \mu(1 - \alpha)}, \quad (15)$$

где $\mu = k_o'/k_o$.

Точное решение уравнения (14) дано в статье²⁵. На рис. 3 для иллюстрации приведена расчетная кривая ММР при значении $\mu = 2.7$. Из рис. 3 видно, что селективность по C_{10} при двойном характере обрыва углеродной цепи выше, чем селективность с АШФ-распределением.

В работах^{25, 26} также рассмотрены ММР, учитывающие рост углеродной цепи с участием образующихся продуктов, а также возможность крекинга этих продуктов. Однако такие ММР имеют пока чисто теоретическое значение, поскольку в реальных условиях доля подобного рода превращений продуктов ФТ-синтеза крайне мала.²⁷

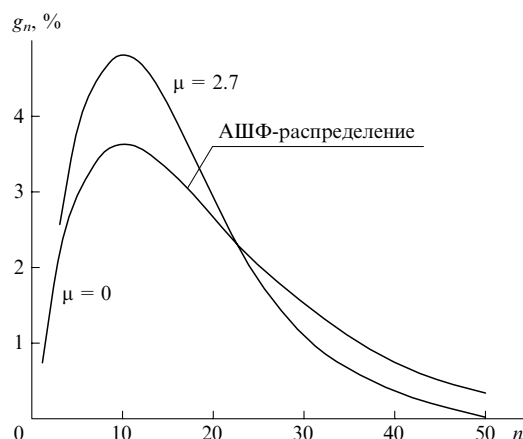
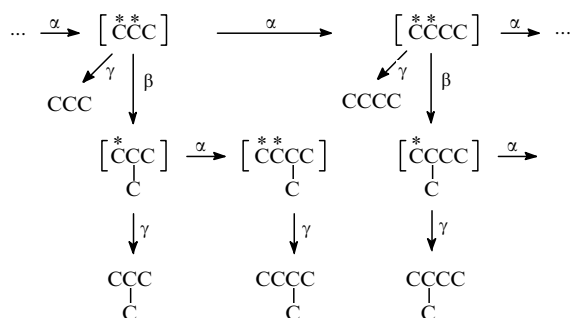


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение продукта ФТ-синтеза при двойном обрыве углеродной цепи.²⁵

Молекулярно-массовое распределение разветвленных продуктов ФТ-синтеза. В зависимости от условий проведения ФТ-синтеза его продукты могут содержать различное (иногда значительное, до 10%) количество алканов с разветвленным углеродным скелетом, в основном 2- и 3-монометилзамещенные изомеры. Впервые ММР таких углеводородов были рассмотрены в работах^{28–31}. Существует несколько моделей роста углеродной цепи изоалканов, отличающихся друг от друга количеством ограничений и степенью учета изомерного состава алканов.^{10, 28–35} В наиболее полном виде такие модели представлены в статье³⁵. Мы ограничимся лишь рассмотрением модели Андерсона.¹⁰

Очевидно, что проблема, связанная с оценкой распределения изоалканов, возникает в случае углеродной цепи, содержащей четыре атома углерода в молекуле. При этом постулируется, что изомеризация нормальной углеродной цепи отсутствует. Рассмотрим в этой связи фрагмент модели роста изомерной алкильной цепи (схема 5).

Схема 5



Здесь $[^{**}CCC]$, $[^{**}CCCC]$, $[^{*}CCC]$, $[^{*}CCCC]$ — концентрации

интермедиатов с нормальной и изомерной углеродной цепью на поверхности катализатора; «звездочками» отмечены атомы углерода, к которым постулируется присоединение интермедиата $[C_1]$; α , β — константы скорости роста нормальной и изомерной углеродных i -цепей соответственно; γ — константа скорости обрыва углеродной цепи в n - и изоалканах.

В стационарном состоянии для интермедиата, содержащего четыре атома углерода, можно записать два уравнения: для изомера с нормальной $[C_4]$ и с разветвленной цепью $[i-C_4]$.

$$[\dot{C}_4] = \alpha[C_3] - \alpha[C_4] - \gamma[C_4] - \beta[C_4] = 0 \quad (16)$$

$$[i-\dot{C}_4] = \beta[C_3] - \gamma[i-C_4] - \alpha[i-C_4] = 0 \quad (17)$$

Из уравнений (16) и (17) нетрудно получить следующие соотношения:

$$\frac{[C_4]}{[C_3]} = \frac{\alpha}{\alpha + \gamma + \beta} = a,$$

$$\frac{[i-C_4]}{[C_3]} = \frac{\beta}{\alpha + \gamma} = b.$$

Если обозначить $b/a = f$, то в этом случае концентрация изобутана относительно n -бутана будет зависеть только от f .

Андерсоном¹⁰ было получено следующее уравнение ММР для изомерных алканов — продуктов ФТ-синтеза:

$$g_n = \frac{g_3 n F_{(n)} a^{n-3}}{3} \quad \text{для } n \geq 4, \quad (18)$$

где

$$F_{(n)} = 1 + (n-3)f + \frac{(n-4)(n-5)f^2}{2} + \dots$$

Данные по составу изомерных и нормальных алканов обычно представляют в табличном виде.

Специальные вопросы АШФ-распределения не исчерпываются рассмотренными примерами. Так, в работах^{35, 36} проводили определение кинетических параметров ФТ-синтеза, исходя из данных ММР. Предложен способ расчета α в зависимости от отношения H_2/CO .^{37, 38} С использованием метода химических потенциалов выведено уравнение для описания АШФ-распределения.³⁹

III. Экспериментальные молекулярно-массовые распределения

Экспериментальному исследованию ММР моно- и поликомпонентных продуктов ФТ-синтеза посвящено значительное количество публикаций. В большинстве случаев экспериментально найденные молекулярно-массовые распределения хорошо подчиняются АШФ-распределению (см. рис. 1, б), т.е. считаются нормальными ММР.^{11, 15, 19, 40–47} Вместе с тем имеется значительное число ММР, которые характеризуются отклонениями от нормального АШФ-распределения. В полулогарифмических координатах уравнений Шульца и Флори эти отклонения проявляются либо через криволинейность ММР, либо связаны с появлением на прямых ММР различного рода изломов. Однако и в этих случаях сохраняется принципиальная возможность описания уравнениями Флори и Шульца части экспериментально найденных ММР.

Рассмотрим наиболее часто встречающиеся типы экспериментальных ММР (рис. 4).

1. Молекулярно-массовое распределение, характерное для углеводородных продуктов ФТ-синтеза с повышенным содержанием метана.^{11, 15, 48, 49} Состав углеводородов, за исключением C_1 -продукта, соответствует АШФ-распределению. Максимум распределения, приходящийся на C_1 -продукт, вероятно, связан с существованием дополнительного пути его образования, или через $[C_1^*]$ -интермедиат, отличный от интермедиата $[C_1]$, с участием которого получают другие углеводороды, или через $[C_1]$ -интермедиат, превращающийся в C_1 -продукт на других активных центрах катализатора, или, наконец, через интермедиат $[C_1^*]$, превращающийся, к тому же, на других активных центрах катализатора.

2. Молекулярно-массовое распределение, характерное для углеводородных продуктов ФТ-синтеза с пониженным содержанием C_2 -продуктов.^{11, 15, 50–56} Пониженное содержание этана, этилена по сравнению с нормальным АШФ-рас-

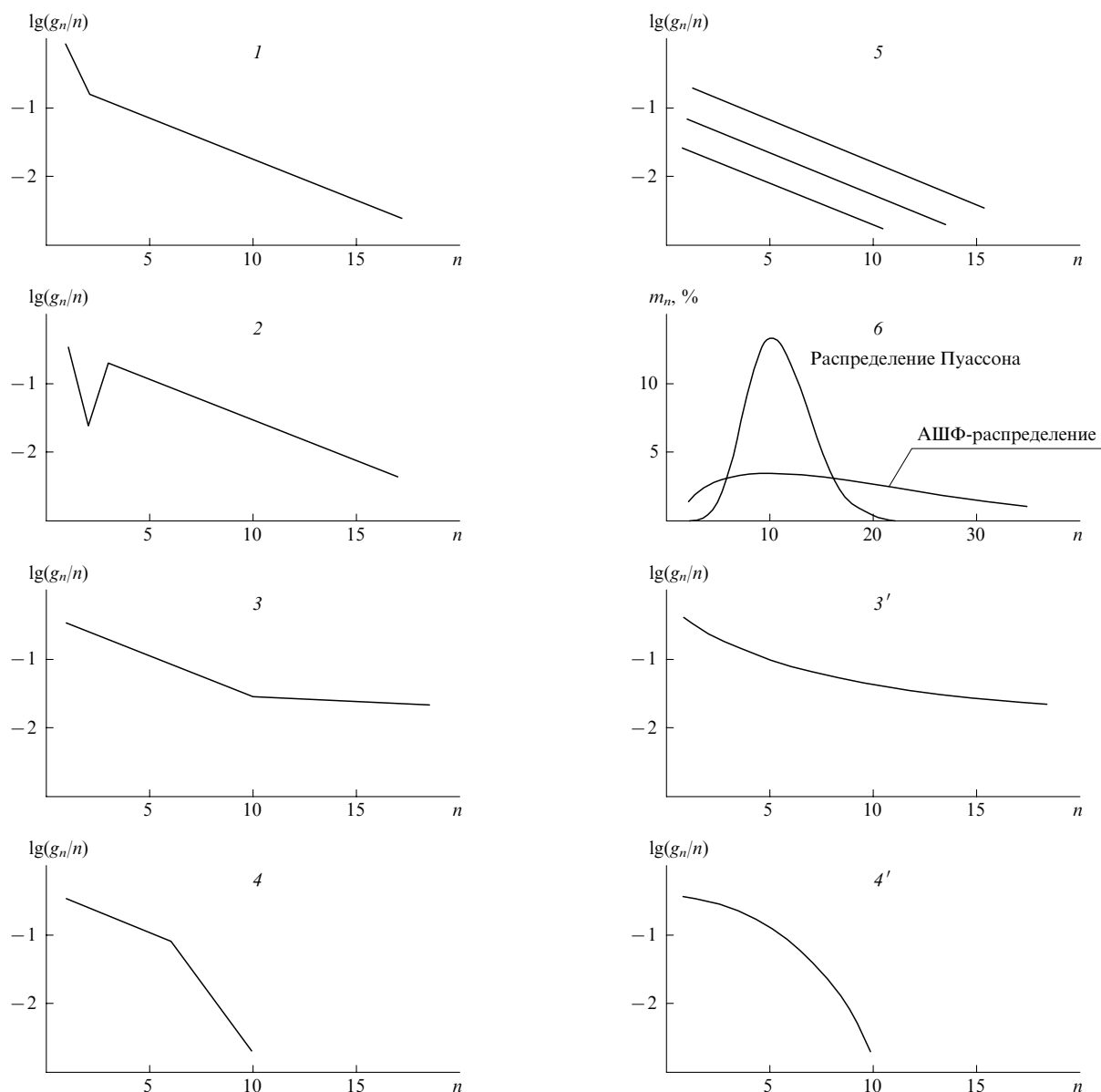
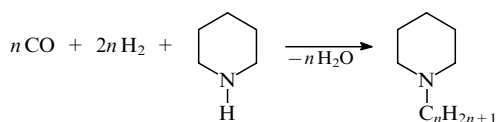


Рис. 4. Типы экспериментальных ММР продуктов ФТ-синтеза.
1–6 — см. текст

пределением в этих случаях может быть обусловлено несколькими причинами: ростом и обрывом углеродной цепи с участием не только $[C_1]$ -, но и $[C_2]$ -интермедиата; вторичными реакциями с участием C_2 -продуктов, например гидроформилированием этилена.⁵⁷ Иногда изломы на прямых распределения приходится на C_3 – C_4 -продукты,¹¹ что, вероятно, обусловлено, теми же причинами, что и для C_2 -продуктов. Встречаются более сложные случаи, представляющие комбинацию вариантов 1 и 2.^{11, 58, 59}

3. Молекулярно-массовое распределение, характерное для случаев, когда с увеличением n возрастает α . Этот тип ММР встречается у алканов,^{34, 53, 58–73} алканолов⁷⁴ и алкиламинов.^{75, 76} Последние могут получаться, например в ФТ-синтезе, модифицированном пиперидином, по схеме 6.

Схема 6



Излом на кривых ММР алканов, алканолов и алкиламинов наблюдается обычно при $n = 5 \div 13$, причем параметр α для низкомолекулярных продуктов (α_1) меньше, чем для высокомолекулярных (α_2). Если определить степень нелинейности ММР через $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$, то для алканов, алканолов и алкиламинов она равна 0.12–0.20 (см.^{60, 66}), 0.26 (см.⁷⁴) и 0.20 (см.^{75, 76}) соответственно. В некоторых случаях излом на кривых ММР отсутствует. Такие ММР образуют тип 3'. Появление ММР типов 3 и 3' могут вызывать следующие причины: нестационарность ФТ-синтеза, в результате чего α существенно возрастает за время, необходимое для сбора продуктов ФТ-синтеза на анализ; наличие на поверхности катализатора двух или более типов активных центров, на которых получают продукты с различными α ; ^{7, 60} увеличение вероятности роста углеродной цепи, которое пропорционально числу атомов углерода в молекуле. Для описания ММР типов 3 и 3' предложено несколько уравнений.^{60, 76, 77} Наиболее простое из них базируется на уравнении Флори (5) и имеет вид

$$m_n = x(1 - \alpha_1)\alpha_1^{n-1} + (1 - x)(1 - \alpha_2)\alpha_2^{n-1}, \quad (19)$$

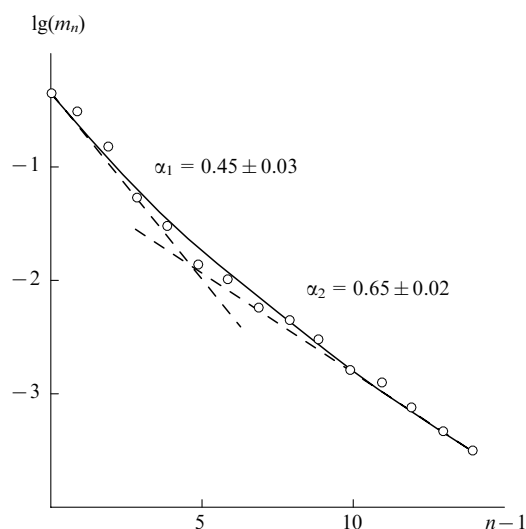


Рис. 5. Молекулярно-массовое распределение N-(*n*-алкил)пиперидинов, полученных в синтезе из CO, H₂ и пиперидина на восстановленном железном плавном катализаторе, промотированном 5% V₂O₅ (см.⁷⁵).

Точки — эксперимент, кривая — расчет по уравнению (19) при $x = 0.36$

где x и $(1-x)$ — доли продукта, имеющего параметр молекулярно-массового распределения α_1 и α_2 соответственно.

Очевидно, что изменение параметра ММР от α_1 до α_2 при увеличении n от 1 до ∞ происходит непрерывно. Химический смысл такой непрерывности связан с одновременным и независимым от n образованием ФТ-продукта, часть которого характеризуется α_1 и получается на центрах одного типа, а другая часть характеризуется α_2 и образуется на других активных центрах. Уравнение (19) с меньшей ошибкой описывает ММР типа 3'. В качестве иллюстрации на рис. 5 приведено ММР N-*n*-алкилпиперидинов, полученных по схеме 6 на восстановленном железном плавном катализаторе, содержащем в качестве промотора 5% V₂O₅ (см.⁷⁵). Экспериментальное молекулярно-массовое распределение можно аппроксимировать либо двумя прямыми, пересекающимися при $n = 6$, каждая из которых описывается уравнением Флори (5) с $\alpha_1 = 0.45 \pm 0.03$ или $\alpha_2 = 0.65 \pm 0.02$ ($\Delta\alpha = 0.20$), либо кривой, соответствующей уравнению

$$\lg m_n = \lg(0.36 \cdot 0.45^{n-1} + 0.64 \cdot 0.65^{n-1}).$$

Максимальное среднеквадратичное отклонение при использовании этого уравнения для $n = 6$ составляет 55%, в то время как для интервала $1 < n < 15$ — лишь 14%. Большая ошибка описания с помощью уравнения (19) экспериментального ММР в окрестности точки излома может указывать на некорректность подхода, примененного в работе⁶⁰, и неадекватность уравнения (19) для таких участков ММР. Вполне вероятно, что тип получаемого продукта ФТ-синтеза зависит от n : при $1 < n < 6$ образуется ФТ-продукт только с α_1 , а при $n > 6$ — только с α_2 . Тогда появление излома может быть связано, например, со стерическим контролем ФТ-синтеза, протекающего с участием двух типов активных центров катализатора.

4. Молекулярно-массовое распределение, характерное для случаев, когда с увеличением n значение параметра α уменьшается. Такие ММР также встречаются при исследовании углеводородных продуктов ФТ-синтеза.^{21, 48, 51, 78–80} Иногда излом отсутствует, и ММР относится к типу 4'. Молекулярно-массовые распределения типов 4 и 4' возникают в нестационарных условиях ФТ-синтеза (градиент температуры и концентраций),⁷⁸ или при больших потерях на

стадиях сбора и/или анализа низко- и высокомолекулярных продуктов.⁷⁹

5. Молекулярно-массовое распределение в виде нескольких, часто параллельных, прямых имеет место при исследовании реальных поликомпонентных ФТ-продуктов, содержащих а) только углеводородные компоненты (*n*-алканы, изоалканы, α -алкены, *цис*- и *транс*-алкены),^{53, 63, 64} б) углеводороды и кислородсодержащие соединения (*n*-алканы, алкены, алканолы, алканали),^{61, 65, 81} в) углеводороды, кислород- и азотсодержащие соединения в случае продуктов ФТ-синтезов, модифицированных добавками аммиака или диметиламина (рис. 6).^{82–84} Для описания ММР используются различные уравнения. Некоторые были рассмотрены выше. На рис. 6 приведено ММР части продукта, полученного из CO, H₂ и Me₂NH на восстановленном железном промотированном плавном катализаторе (ВЖППК).^{82, 84} Из этих данных видно, что уравнение (11') удовлетворительно описывает экспериментальные результаты.

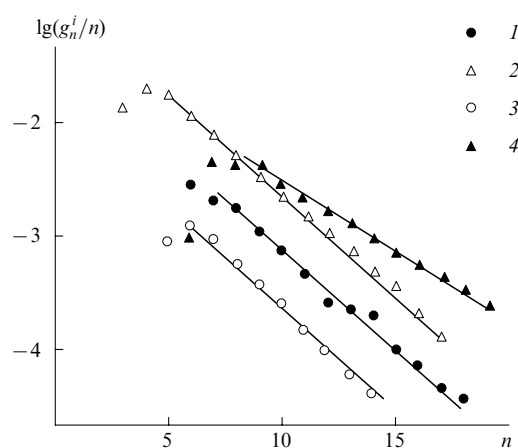


Рис. 6. Молекулярно-массовое распределение жидкой части поликомпонентного продукта синтеза из CO и H₂ (условия синтеза см. в табл. 4).⁸²

1 — α -алкены, 2 — *n*-алканолы, 3 — метил-*n*-алкилкетоны, 4 — *n*-алканы; α : 0.66 ± 0.02 (1–3); 0.77 ± 0.02 (4)

6. Молекулярно-массовое распределение, отличное от АШФ-распределения и не описываемое уравнениями Шульца или Флори.^{2, 11, 20, 85–89} В литературе^{11, 88} имеются удачные попытки рассмотрения таких ММР с помощью уравнения Пуассона⁹⁰

$$m_n = \frac{e^{-v} v^{n-1}}{(n-1)!}, \quad (20)$$

$$g_n = \frac{e^{-v} v^{n-1} n}{(n-1)! \bar{n}}, \quad (21)$$

где m_n и g_n — мольная и массовая доли продукта ФТ-синтеза с числом атомов углерода n ; v — среднее число стадий роста углеродной цепи; $\bar{n}$ — средняя степень полимеризации, $\bar{n} = v + 1$.

Распределение типа 6 имеют продукты, полученные из CO и H₂ на Ru-, Co- или Fe-катализаторах, нанесенных на носители с высокой (порядка 100 м²·г⁻¹ и выше) удельной поверхностью. Положение максимума на кривой распределения зависит от поверхности носителя,⁸⁵ с ее увеличением максимум сдвигается в сторону низкомолекулярных продуктов синтеза. Наиболее вероятными причинами ММР такого типа являются высокая дисперсность частиц катализатора;⁸⁷ внутридиффузионный контроль роста цепи со стороны носителя («эффект клетки»);⁸⁷ нестационарность ФТ-синтеза.

IV. Влияние условий синтеза Фишера – Тропша на молекулярно-массовое распределение

Известно, что катализатор, а также условия синтеза Фишера – Тропша оказывают влияние на состав получающихся продуктов, в частности, на соотношение углеводородной и кислородсодержащей составляющих.^{10, 11} В данном разделе основное внимание уделено работам, рассматривающим влияние условий ФТ-синтеза на ММР. При этом анализируются лишь те исследования, в которых отсутствовали эффекты, обусловленные нестационарностью ФТ-синтеза, а также работы, в которых параметр α определялся с учетом ошибки эксперимента, включая случаи, когда представленные в оригинальных статьях данные позволяли оценить точность вычисления α . Температура, давление, состав синтез-газа и его объемная скорость, тип реактора и катализатор, время синтеза, добавка к смеси СО и Н₂ третьего компонента (модифицированный ФТ-синтез) — представляют перечень факторов (режимных параметров), воздействие которых на ММР продуктов будет рассмотрено ниже.

Температура. Влияние температуры на ММР было изучено для продуктов, полученных на железосодержащих гетерогенных катализаторах в газовой фазе в реакторе со стационарным слоем катализатора^{19, 23} и в жидкой фазе в реакторе с мешалкой и суспендированным катализатором.^{65, 66, 73} При этом температуру меняли от 159 до 285°C. Во всех случаях в пределах ошибки определения параметр ММР α оставался постоянным независимо от температуры ФТ-синтеза. Например, в работе²³ при увеличении температуры от 159 до 180°C «производительность» ФТ-синтеза по продуктам (углеводороды + кислородсодержащие соединения) возрастала в 3.1 раза, тогда как параметр α оставался постоянным и равным 0.5 ± 0.1 .

В табл. 2 приведены значения α для ММР продукта ФТ-синтеза, полученного при различной температуре на железных катализаторах разного состава. Из данных таблицы видно, что при изменении температуры в диапазоне ~50°C параметр ММР практически не меняется.

Объемная скорость. Влияние объемной скорости синтез-газа на ММР продуктов ФТ-синтеза изучалось неоднократно.^{19, 60, 65, 74} Отмечается, что существенно (на десятки процентов) меняется степень превращения СО, однако параметр α практически не меняется. Например, в ФТ-синтезе при 269°C на ВЖППК в жидкой фазе при изменении объемной скорости синтез-газа ($\text{H}_2/\text{CO} = 1.3$) с 88 до 424 ч⁻¹ степень превращения СО уменьшается с 96 до 76%, а значение параметра ММР α сохраняется на уровне 0.67 ± 0.02 (см.⁷³).

Давление и отношение Н₂/СО. Данные о воздействии давления на ММР продуктов ФТ-синтеза приведены в работах^{8, 51, 67} и носят противоречивый характер. Так, на кобальтовом катализаторе при температуре 250°C и $\text{H}_2/\text{CO} = 3$ с

Таблица 2. Значения параметра молекулярно-массового распределения α продуктов ФТ-синтеза при различных температурах^{65, 66}

Катализатор ^a	T, °C	α	$\bar{\alpha}$
100% Fe ₃ O ₄ + + (2–3)% Al ₂ O ₃ + + (0.7–1.2)% CaO + + (0.5–0.8)% K ₂ O + + 0.4% SiO ₂	285 273 262 251 239 231	0.61 0.59 0.61 0.60 0.60 0.62	0.60 ± 0.01
100% Fe ₂ O ₃	241 223 214 199 188	0.59 0.63 0.60 0.64 0.68	0.63 ± 0.04
100% Fe ₂ O ₃ + + 0.6% K ₂ O	261 251 224 211	0.66 0.66 0.69 0.68	0.67 ± 0.01

^a Состав катализатора приведен в расчете на невосстановленный образец.

повышением давления от 1 до 7.8 атм значение α немного увеличивалось. Но дальнейшее повышение общего давления до 14 атм уже не влияло на значение параметра ММР.⁵¹

Неоднозначные данные имеются и по влиянию состава синтез-газа на ММР продуктов ФТ-синтеза.^{40, 65, 66, 71} Например, в случае использования в качестве катализатора поликристаллической железной фольги при 287°C и общем давлении 1 атм для отношения $\text{H}_2/\text{CO} = 100$ получено значение α , равное 0.13, а для $\text{H}_2/\text{CO} = 4$ оно составило 0.30 (см.⁴⁰).

В табл. 3 приведены значения параметра ММР α при различных отношениях H_2/CO , разных катализаторах и степени превращения СО 5%.^{65, 66} Из приведенных данных видно, что одновременное изменение отношения H_2/CO от 0.5 до 5 и общего давления от 3 до 13 атм практически не сказывается на значении параметра α . Отметим, однако, что одновременное изменение двух независимых факторов (H_2/CO и $P_{\text{общ}}$) не позволяет оценить влияние отношения H_2/CO на ММР в чистом виде.

Время ФТ-синтеза. Данные о влиянии продолжительности ФТ-синтеза на ММР получаемых продуктов приведены в работах^{8, 23, 79}. Показано, что с увеличением времени синтеза параметр α увеличивается на 0.1–0.2. Например, в статье²³ в процессе газофазного ФТ-синтеза в проточном реакторе со стационарным слоем ВЖППК через 100 ч величина α достигает 0.5 ± 0.1 , а через 1000 ч она составляет уже 0.7 ± 0.1 .

Таблица 3. Значения параметра молекулярно-массового распределения α продуктов ФТ-синтеза при различных отношениях H_2/CO

Катализатор	T, °C	$P_{\text{общ}}$, атм	H_2/CO	α	$\bar{\alpha}$
Fe ₂ O ₃	212	5	4	0.58	0.64 ± 0.04
	212	6	2	0.64	
	212	8	1	0.66	
	212	12	0.5	0.67	
100% Fe ₂ O ₃ + 6% K ₂ O	240	6	5	0.68	0.69 ± 0.01
	240	7	2.5	0.68	
	240	9	1.2	0.69	
	240	13	0.6	0.70	
100% Fe ₃ O ₄ + (2–3)% Al ₂ O ₃ + + (0.7–1.2)% CaO + (0.5–0.8)% K ₂ O + + 0.4% SiO ₂	248	3	0.5	0.67	0.64 ± 0.03
	248	4	1	0.66	
	248	6	2	0.63	
	248	10	4	0.61	

Тип реактора. Результаты работ по ФТ-синтезу, выполненных разными группами исследователей с использованием проточного реактора (стационарный слой ВЖППК)^{14, 23} и реактора с мешалкой (взвесь ВЖППК в растворителе)^{19, 60, 65, 66} с приемлемой точностью показывают, что тип реактора практически не влияет на значение параметра α , которое колеблется в пределах 0.6 ± 0.1 . Имеется одна работа,⁹¹ специально посвященная этому вопросу, в которой показано, что значения α для продуктов ФТ-синтеза, полученных на одном и том же ВЖППК в одних и тех же условиях, но в реакторах двух различных типов, близки между собой.

Восстановление катализатора. Обычно в ФТ-синтезе используют восстановленные гетерогенные катализаторы, поскольку проведение операции восстановления (или активации) сопровождается увеличением скорости ФТ-синтеза и в конечном итоге приводит к росту его производительности. В статье⁶⁵ изучено влияние времени восстановления ВЖППК на ММР продукта ФТ-синтеза. Как и следовало ожидать, с увеличением времени восстановления от 0 до 92 ч скорость ФТ-синтеза увеличивается в 20 раз, тогда как параметр молекулярно-массового распределения α практически не изменяется.

Состав катализаторов ФТ-синтеза. В ФТ-синтезе наиболее эффективностью обладают гетерогенные катализаторы, состав которых оказывает наиболее сильное влияние на ММР продуктов ФТ-синтеза.^{42, 43, 45, 47, 49, 55, 66} Иногда достаточно ввести небольшое количество (всего несколько процентов) добавок-промоторов, чтобы наблюдать изменение ММР. Рассмотрим такие добавки более подробно.

Добавление соединений щелочных металлов в виде карбонатов или оксидов к уже готовым катализаторам или в процессе их приготовления часто приводит к увеличению средней молекулярной массы продукта.^{8, 40, 51} Однако при использовании в качестве катализатора FeB (250–270°) промотирование его 1–2% Na₂O не оказывает влияния на величину α (см.⁴⁵).

Промотирование медью катализаторов Ru/SiO₂ приводит к уменьшению значения α . Например, добавка 15% Cu снижает значение параметра ММР с 0.55 до 0.44 (см.⁵⁵).

Результаты изучения влияния редкоземельных металлов на ММР продуктов ФТ-синтеза содержатся в исследованиях^{43, 49}. При использовании никелевых катализаторов добавка 1–1.5% La или Ce расширяет фракционный состав образующихся углеводородов с C₁–C₄ до C₁–C₈, причем это изменение сопровождается существенным возрастанием значения α (см.⁴⁹).

В ФТ-синтезе на катализаторе (5% Fe + 2% Cu)/SiO₂ при температуре 350°C, давлении 100 атм и отношении H₂/CO = 1 образуются углеводороды и алканола, которые характеризуются одинаковым значением α , равным 0.37. В тех же условиях при промотировании этого катализатора 10% La в случае спиртов значение α сохраняется (0.37), в то время как в случае углеводородов α увеличивается до 0.52 (см.⁴³).

Известен пока единственный пример влияния на величину α добавки MoS₂ к катализаторам на основе карбидов молибдена.⁴⁷ Для алканолов добавка сульфида молибдена приводит к уменьшению значения α от 0.31 до 0.14.

Носители. Носитель также может оказывать воздействие на ММР продуктов ФТ-синтеза. В работе⁴² был исследован катализатор состава (5% Ru + 5% Mo + 1.25% Na₂O), нанесенный на различные носители: активированный уголь (АУ), SiO₂ и Al₂O₃. Оказалось, что значение параметра α для продуктов, полученных при 255°C, давлении 86 атм и отношении H₂/CO = 2, различно для указанных носителей и увеличивается в ряду АУ < SiO₂ < Al₂O₃ с 0.26 до 0.39.

Влияние режимных параметров и катализатора на излом кривых ММР. Как уже отмечалось, в полулогарифмических координатах уравнения Шульца или Флори на кривых ММР продуктов ФТ-синтеза могут появиться изломы. В этой связи

возникает вопрос об устойчивости изломов во времени и влиянии на них режимных параметров (температуры, давления и др.). В литературе имеются данные, касающиеся исключительно ММР типа 3, характеризующегося двумя значениями параметра распределения: α_1 и α_2 , причем $\alpha_1 < \alpha_2$ (см. рис. 4).

В работе⁷³ была исследована стабильность излома на кривых ММР во времени, полученных на коммерческом осажденном катализаторе фирмы «Ruhchemie» состава 100 Fe : 4.3 Cu : 4.1 K : 25 SiO₂ при температуре 250–265°C, давлении 15 атм, H₂/CO = 1 в течение 700 ч. При этом результаты испытаний как в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора, так и в реакторе с мешалкой оказались близки между собой. Так, в проточном реакторе через 71 ч величины α_1 и α_2 составили 0.58 и 0.94, а через 427 ч — 0.60 и 0.88 соответственно. В реакторе с мешалкой через 95 ч значения α_1 и α_2 оказались равными 0.57 и 0.92, а через 619 ч — 0.60 и 0.85 соответственно.

В статье⁶⁹ были проанализированы данные по ММР продуктов ФТ-синтеза, полученных с использованием коммерческих катализаторов различных фирм, и во всех исследованных случаях излом на кривой ММР сохранялся в течение всего времени испытаний. Аналогичные результаты приведены в работе⁷⁰.

Влияние состава железосодержащих катализаторов на излом кривых ММР рассмотрено в исследованиях^{62, 68}.

Были изучены: ВЖППК состава FeO (30–37%), Fe₂O₃ (58–65%), Al₂O₃ (3–4%), CaO (1–1.3%), K₂O (0.7–0.9%); нанесенный катализатор 10% Fe/SiO₂ (причем поверхность SiO₂ составляла около 700 м²/г) и осажденный катализатор 6% ThO₂/Fe₂O₃ (см.⁶⁸). При этом установлено, что во всех случаях получаемые продукты имеют начальное значение параметра $\alpha = 0.61 \pm 0.02$. Однако по прошествии определенного времени (через 56, 30 и 14 сут у первого, второго и третьего катализаторов соответственно) на кривых ММР появляются изломы при $n = 11$, причем в интервале $n = 1 \div 11$ параметр $\alpha_1 = \alpha$, а при $n > 11$ параметр α_2 у всех катализаторов различен и, например, для первого катализатора достигает 0.8.

Давление и объемная скорость оказывают воздействие на ММР, содержащие точки излома.^{60, 67} Их увеличение, не меняя положения точки излома, приводит в то же время к некоторому росту α_2 .

Модифицирование ФТ-синтезов аммиаком или аминами. В работах^{44, 75, 76, 82–84} было изучено ММР продуктов ФТ-синтеза при добавлении к СО и Н₂ третьего компонента, в качестве которого использовались NH₃ (см.⁸³), Me₂NH (см.⁸²), Et₂NH (см.⁴⁴) и пиперидин.^{75, 76, 84} Все результаты получены для Fe-содержащих катализаторов в условиях газофазного синтеза в реакторе со стационарным слоем катализатора.

Так, на катализаторе 20.4% Fe₂O₃/SiO₂ при 220°C при отношении H₂/CO = 2 ÷ 3.6, давлении 1–10 атм при добавке к синтез-газу Et₂NH соответствующие N,N-диэтил-N-алкиламины практически не образовывались, а продукт синтеза представлял собой обычную смесь углеводородов и спиртов. При этом параметр молекулярно-массового распределения α для продуктов практически сохранял свое значение и составил для *n*-алканов 0.72 (без добавки — 0.70), а для *n*-алканолов 0.32 (без добавки — 0.25).⁴⁴

Результаты, отличные от приведенных, были получены в присутствии ВЖППК.^{75, 76, 82–84} В качестве иллюстрации рассмотрим более подробно ММР и суммарный состав продуктов, полученных по реакции CO + H₂ + Me₂NH (табл. 4, рис. 7).

Данные, приведенные в табл. 4, показывают, что добавление Me₂NH к смеси СО и Н₂ вызывает образование N,N-диметил-N-(*n*-алкил)аминов общей формулы C_{*n*}H_{2*n*+1}Me₂N, где *n* ≤ 17. В то же время из рис. 6 видно, что в полулогарифмических координатах уравнения Шульца [см. уравнение (4')]

Таблица 4. Состав продуктов синтеза на ВЖППК⁸⁴

Состав продуктов, %	CO + H ₂	CO + H ₂ + Me ₂ NH
<i>n</i> -Алканы	26	29
α -Алкены	9	8
Метил- <i>n</i> -алкилкетоны	3	3
<i>n</i> -Алканола	51	18
N,N-Диметил-N-алкиламины	—	26
Неидентифицированные компоненты	12	16

Примечание. Состав ВЖППК 100% Fe₃O₄ + 1% V₂O₅ + 0.75% BaO в расчете на невозстановленный образец; концентрация Me₂NH в синтез-газе 7 об.%; содержание *n*-алканов менее 1%; условия синтеза: $T = 172^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}} = 120$ атм, $\text{H}_2/\text{CO} = 4$, объемная скорость 10^3 ч^{-1} .

прямые ММР алкенов, *n*-алканолов, метил-(*n*-алкил)кетонх параллельны, а параметр распределения α , вычисленный из тангенса угла наклона прямых, для этих компонентов оказался одинаковым и равным 0.66 ± 0.02 . Однако *n*-алканы, полученные в синтезе из CO и H₂, имеют параметр α , равный 0.77 ± 0.02 .

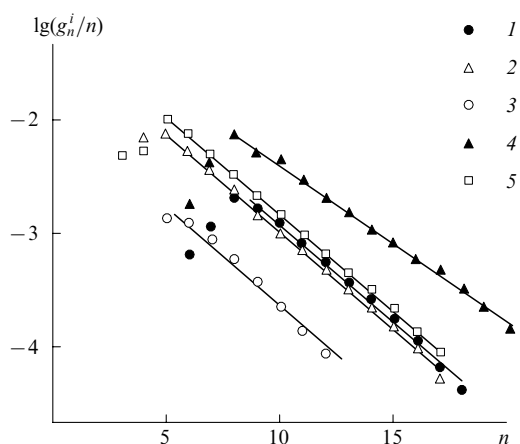


Рис. 7. Молекулярно-массовое распределение жидкой части поликомпонентного продукта синтеза из CO, H₂ и диметиламина (условия синтеза см. в табл. 4).⁸²
1–4 — см. рис. 6; 5 — N,N-диметил-N-(*n*-алкил)амины

После добавления к синтез-газу Me₂NH (см. рис. 7) параметры ММР алкенов, *n*-алканолов, метил-(*n*-алкил)кетонх сохраняют свое значение. Более того, образующиеся N,N-диметил-N-(*n*-алкил)амины имеют с указанными компонентами одинаковое значение α , равное 0.66 ± 0.02 . Параметр ММР α для *n*-алканов (0.73 ± 0.02) по-прежнему не равен таковому для других компонентов. Отсылая читателя за подробным анализом ММР продуктов модифицированного ФТ-синтеза и механизма их образования к работам^{82–84}, отметим лишь, что введение Me₂NH не влияет на характер ММР всех компонентов продукта, за исключением слабого влияния на ММР *n*-алканов (α уменьшилось с 0.77 до 0.73).

Цеолитсодержащие катализаторы. Новые данные по ММР продуктов синтеза были получены в результате исследования цеолитсодержащих катализаторов.^{92,93}

Так, в синтезе из CO и H₂ при температуре 300–370°C, $P_{\text{общ}} = 21$ атм, объемной скорости 230 ч^{-1} и отношении $\text{H}_2/\text{CO} = 3$ был использован катализатор состава 10% Fe₂O₃ + 51% MnO + 39% HY, причем продукты синтеза содержали ароматические углеводороды C₆–C₁₁, которые не подчинялись АШФ-распределению. Введение в катализатор HY-цеолита вызвало (кроме появления среди продуктов

синтеза ароматических углеводородов) изменение молекулярно-массового распределения алканов, выразившееся в смещении точки излома на кривой ММР алканов с $n = 12$ до $n = 10$, и сопровождалось уменьшением $\Delta\alpha$ (см.⁹²). Несомненно, АШФ-распределению ароматических углеводородов, полученных в синтезе из CO и H₂, было отмечено и в работе⁹³ на катализаторе 14.7% Co/SiO₂ + ZSM-5.

Отклонение ММР ароматических углеводородов от АШФ-распределения было зафиксировано также в работе⁹⁴. В синтезе из CO и H₂ на Fe-содержащем катализаторе состава (8.3% Fe + 4.5% K)/Al₂O₃ при температуре 380–420°C, $P_{\text{общ}} = 1$ атм, объемной скорости $75–150 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ получался продукт, содержащий кроме алифатических углеводородов C₁–C₆ до 20% ароматических углеводородов C₆–C₉. На основе данных по ММР продуктов синтеза авторы статьи⁹⁴ делают вывод о независимых путях образования алифатических и ароматических углеводородов.

* * *

Таким образом, изучение ММР реальных синтетических продуктов, полученных в ФТ-синтезе или его модификациях, является интенсивно развивающимся направлением исследований. С помощью ММР были получены ответы на ряд вопросов, связанных с механизмом этих синтезов и протеканием побочных реакций, обращено внимание на возможный гидроконденсационный и гидрополимеризационный характер ФТ-синтезов. Удалось показать, например, параллельность путей образования основных компонентов продукта из общего интермедиата в ФТ-синтезе на ВЖППК, установить независимые пути получения алифатических и ароматических углеводородов. Несомненно также, что дальнейшее совершенствование высокоэффективных методов анализа будет способствовать развитию и прогрессу исследований ММР продуктов. Можно утверждать, что в ряду таких современных методов исследований ФТ-синтеза, как кинетические и изотопные в стационарных и нестационарных условиях, *in situ* спектральные, металлоорганические аналоги реакций CO и H₂, изучение ММР продуктов ФТ-синтеза занимает особое место и способствует получению более полных экспериментальных данных в такой интересной и перспективной, но до сих пор не вполне изученной области синтеза органических соединений.

Литература

1. Химические вещества из угля. Химия, Москва, 1980
2. Hydrocarbon Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen. (Advances Chemistry. Ser. 178). Am. Chem. Soc., Washington, 1979
3. Катализ в C₁-химии. Химия, Ленинград, 1987
4. Р.А.Шелдон. В кн. Химические продукты на основе синтез-газа. Химия, Москва, 1987. С.247
5. Ю.Б.Ян, Б.К.Нефедов. В кн. Синтезы на основе оксидов углевода. Химия, Москва, 1987
6. P. Biloen, W. M. H. Sachtler. Adv. Catal., **30**, 165 (1981)
7. L. Konig, J. Gaube. Chem. Ing. Tech., **55**, 14 (1983)
8. H. Schulz. C₁ Mol. Chem., **1**, 231 (1985)
9. М.Драй. В кн. Катализ в промышленности. Т.2. Мир, Москва, 1986. С.161
10. R. B. Anderson. In The Fischer-Tropsch Synthesis. Academic Press, Orlando, 1984
11. Г.Хенрици-Оливэ, С.Оливэ. В кн. Химия каталитического гидрирования CO. Мир, Москва, 1987
12. E. F. G. Herington. Chem. Ind., **65**, 246 (1946)
13. R. B. Anderson, R. A. Friedel, H. H. Storch. J. Chem. Phys., **19**, 313 (1951)
14. А.Н.Шуйкин, Ю.Б.Крюков, А.Н.Башкиров. Нефтехимия, **8**, 741 (1968)
15. G. Henrici-Olive, S. Olive. Angew. Chem., **88**, 144 (1976)
16. G. V. Schulz. Z. Phys. Chem., **30**, 379 (1935)
17. P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., **58**, 1877 (1936)

18. G.Henrici-Olive, S.Olive. *J. Mol. Catal.*, **4**, 379 (1978)
19. C.N.Satterfield, G.A.Huff. *J. Catal.*, **73**, 187 (1982)
20. R.J.Madon. *J. Catal.*, **57**, 183 (1979)
21. H.G.Stenger, H.E.Johnson, C.N.Satterfield. *J. Catal.*, **86**, 477 (1984)
22. R.Shel, J.Zwart. *Appl. Catal.*, **22**, 337 (1986)
23. Л.С.Глебов, А.Н.Шуйкин, Г.А.Клигер, В.М.Воронцов, С.М.Локтев. *Кинетика и катализ*, **29**, 1110 (1988)
24. C.L.O'Young, S.L.Buchwalter. *C₁ Mol. Chem.*, **2**, 1 (1987)
25. S.Novak, R.J.Madon, H.Suhl. *J. Chem. Phys.*, **74**, 6083 (1981)
26. S.Novak, R.J.Madon, H.Suhl. *J. Catal.*, **77**, 141 (1982)
27. Л.С.Глебов, Г.А.Клигер. *Успехи химии*, **58**, 1721 (1989)
28. R.A.Fridel, R.B.Anderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1212 (1950)
29. R.A.Fridel, R.B.Anderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2307 (1950)
30. Г.Сторч, Н.Голамбик, Р.Андерсон. В кн. *Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода*. Иностр. лит., Москва, 1954. С.516
31. R.B.Anderson. *J. Catal.*, **55**, 114 (1978)
32. L.E.McCandlish. *J. Catal.*, **83**, 362 (1983)
33. C.B.Lee, E.M.Carverley, R.B.Anderson. *J. Catal.*, **92**, 180 (1985)
34. N.O.Egibor, W.C.Cooper. *C₁ Mol. Chem.*, **1**, 411 (1986)
35. B.W.Wojciechowski. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **30**, 629 (1988)
36. L.Fu, J.L.Rankin, C.H.Bartholomew. *C₁ Mol. Chem.*, **1**, 369 (1986)
37. A.A.Adesina. *J. Catal.*, **124**, 297 (1990)
38. A.A.Adesina. *J. Mol. Catal.*, **62**, 23 (1990)
39. C.W.Norval, M.J.Phillips. *J. Catal.*, **126**, 87 (1990)
40. H.J.Krebs, H.P.Bonzel. *Surf. Sci.*, **88**, 269 (1979)
41. C.Henrici-Olive, S.Olive. *J. Mol. Catal.*, **16**, 111 (1982)
42. M.Inoue, T.Miyake, Y.Takegami, T.Inui. *Appl. Catal.*, **11**, 103 (1984)
43. A.Razzaghi, J.P.Hindermann, A.Kiennemann. *Appl. Catal.*, **13**, 193 (1984)
44. K.G.Anderson, J.G.Ekerdt. *J. Catal.*, **95**, 602 (1985)
45. C.Wang, C.H.Bartholomew. *Appl. Catal.*, **62**, 221 (1990)
46. E.G.Rightor, M.S.Tzou, T.J.Pinnavaia. *J. Catal.*, **130**, 29 (1991)
47. H.C.Woo, K.V.Park, Y.G.Kim, I.S.Nam, J.S.Chang, J.S.Lee. *Appl. Catal.*, **75**, 267 (1991)
48. L.Fu, C.H.Bartholomew. *J. Catal.*, **92**, 376 (1985)
49. J.Barrault, A.Chafik, P.Gallezot. *Appl. Catal.*, **67**, 257 (1991)
50. P.Biloen, J.N.Helle, W.M.H.Sachtler. *J. Catal.*, **58**, 95 (1979)
51. K.B.Arcuri, L.H.Schwartz, R.D.Piotrowski, J.B.Butt. *J. Catal.*, **85**, 349 (1984)
52. A.K.Datye, J.Schwank. *J. Catal.*, **93**, 256 (1985)
53. N.O.Egibor. *C₁ Mol. Chem.*, **1**, 253 (1985)
54. A.F.H.Wielers, G.W.Koebrugge, J.W.Geus. *J. Catal.*, **121**, 375 (1990)
55. J.C.Kelzenberg, T.S.King. *J. Catal.*, **126**, 421 (1990)
56. K.R.Krishna, A.T.Bell. *J. Catal.*, **130**, 597 (1991)
57. А.Н.Башкиров, Ю.Б.Крюков, Е.Г.Симоньянц, Л.Г.Либеров. *Докл. АН СССР*, **171**, 609 (1966)
58. R.J.Madon, W.F.Taylor. *J. Catal.*, **69**, 32 (1981)
59. A.A.Adesina, R.R.Hudgins, P.L.Silveston. *Appl. Catal.*, **62**, 295 (1990)
60. G.A.Huff, C.N.Satterfield. *J. Catal.*, **85**, 370 (1984)
61. C.N.Satterfield, H.G.Stenger. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23**, 849 (1984)
62. N.O.Egibor, W.C.Cooper. *Appl. Catal.*, **14**, 323 (1985)
63. N.O.Egibor, W.C.Cooper, B.W.Wojciechowski. *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 826 (1985)
64. H.Schulz, E.Erich, H.Gorre, E.Van Steen. *Catal. Lett.*, **7**, 157 (1990)
65. R.A.Dictor, A.T.Bell. *Appl. Catal.*, **20**, 145 (1986)
66. R.A.Dictor, A.T.Bell. *J. Catal.*, **97**, 121 (1986)
67. H.A.Dabbagh, L.M.Tau, S.Bao. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **38**, 61 (1988)
68. L.M.Tau, H.A.Dabbagh, T.P.Wilson, B.H.Davis. *Appl. Catal.*, **56**, 95 (1989)
69. L.M.Tau, H.A.Dabbagh, S.Bao, B.H.Davis. *Catal. Lett.*, **7**, 127 (1990)
70. C.S.Huang, H.A.Dabbagh, B.H.Davis. *Appl. Catal.*, **73**, 237 (1991)
71. T.J.Donnely, C.N.Satterfield. *Appl. Catal.*, **52**, 93 (1989)
72. T.J.Donnely, C.N.Satterfield. *Appl. Catal.*, **56**, 231 (1989)
73. D.B.Bukur, S.A.Patel, X.Lang. *Appl. Catal.*, **61**, 329 (1990)
74. M.Inoue, T.Miyake, T.Inui. *J. Catal.*, **105**, 266 (1987)
75. Л.С.Глебов, Г.А.Клигер, С.М.Локтев. *Нефтехимия*, **30**, 626 (1990)
76. Г.А.Клигер, О.А.Лесик, А.И.Микая, Э.В.Марчевская, В.Г.Зайкин, Л.С.Глебов, С.М.Локтев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 503 (1991)
77. H.G.Stenger. *J. Catal.*, **92**, 426 (1985)
78. F.M.Dautzenberg, J.N.Helle, R.A.Van Santen, H.Verbeek. *J. Catal.*, **50**, 8 (1977)
79. R.A.Dictor, A.T.Bell. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**, 678 (1983)
80. R.Shel. *Catal. Lett.*, **1**, 327 (1988)
81. W.M.H.Sachtler. In *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis. V.1*. Verlagchemie, Berlin, 1984. P.151
82. Л.С.Глебов, Г.А.Клигер, Т.П.Попова, В.Е.Ширяева, В.П.Рыжиков, Е.В.Марчевская, О.А.Лесик, С.М.Локтев, В.Г.Березкин. *J. Mol. Catal.*, **35**, 335 (1986)
83. Г.А.Клигер, Л.С.Глебов, Т.П.Попова, Е.В.Марчевская, В.Г.Березкин, С.М.Локтев. *J. Catal.*, **111**, 418 (1988)
84. Л.С.Глебов, Г.А.Клигер. *Химия твердого топлива*, **6**, 49 (1992)
85. D.Vanhove, P.Makambo, M.Blanchard. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **14**, 605 (1979)
86. H.H.Nijs, P.A.Jacobs, J.B.Uytterhoeven. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **23**, 1095 (1979)
87. H.H.Nijs, P.A.Jacobs. *J. Catal.*, **65**, 328 (1980)
88. G.Henrici-Olive, S.Olive. *J. Mol. Catal.*, **24**, 7 (1984)
89. T.Mitsudo, H.Boku, S.Murachi. *Chem. Lett.*, **10**, 1463 (1985)
90. P.J.Flory. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1561 (1940)
91. C.N.Satterfield, G.A.Huff, G.H.Stenger. *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **24**, 450 (1985)
92. N.O.Egibor, W.C.Cooper, B.W.Wojciechowski. *Appl. Catal.*, **55**, 47 (1989)
93. V.Udaya, S.Rao, R.J.Gormley. *Catal. Today*, **6**, 207 (1990)
94. М.М.Савельев, М.В.Папкина, Ю.Д.Корешков, А.Л.Лапидус. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 40 (1991)

MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION OF FISCHER – TROPSCH SYNTHESIS PRODUCTS

L.S.Glebov, G.A.Kliger

I.M.Gubkin State Academy of Petroleum and Gas,

65, Leninsky Pros., 117917 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135–8895

A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

29, Leninsky Pros., 117912 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)230–2224

The currently available literary evidence on general types of experimental molecular-weight distributions of Fischer – Tropsch synthesis products have been considered. The effect of catalyst compositions and Fischer – Tropsch synthesis operating conditions on the type of molecular-weight distribution has been discussed. Possible mechanisms of carbon chain growth and termination in the Fischer – Tropsch synthesis have been discussed using the available information on molecular-weight distributions.

Bibliography — 94 references.

Received 26th October 1993