

УДК 541.128 : 542.91 :
: 547.21 : 662.75

ГИБРИДНЫЕ МЕТАЛЛ-ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА – ТРОПША ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФРАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ C_5-C_{18}

© 2013 г. **С.А. Алхимов,**
Д.А. Григорьев, М.Н. Михайлов

ООО «Объединенный центр исследований и разработок», г. Москва

Введение

Синтез Фишера — Тропша является актуальным процессом переработки разнообразного углеродсодержащего сырья с целью получения углеводородных продуктов [1—4]. Для транспортировки жидкие углеводороды более удобны, чем твердые. В классической технологии жидкие углеводороды образуются при вторичной переработке получаемых в процессе синтеза твердых парафинов [5]. С экономической точки зрения более выгодно получать жидкие углеводороды в одну стадию. Одним из наиболее перспективных направлений усовершенствования катализаторов синтеза углеводородов из СО и H_2 является создание бифункциональных катализаторов, в которых на одних центрах образуются длинноцепочечные алканы, а на других (кислотных) происходят их гидрокрекинг и изомеризация [6]. В качестве кислотных компонентов обычно используют цеолиты. Однако цеолитные системы подвержены быстрой дезактивации в результате закоксовывания [7, 8]. Повысить их стабильность и активность можно посредством введения переходных металлов в катионные позиции цеолита [9]. В работе [10] показана возможность применения с этой целью Pd, однако его серьезным недостатком является склонность к образованию адсорбционных комплексов Pd-CO, что может приводить к дезактивации катализатора [10].

Альтернативой палладию являются металлы VIIIВ группы (Fe, Co, Ni). Они обладают высокой гидрирующей способностью [11, 12], а также собственной активностью в синтезе Фишера — Тропша [13]. Целью данной работы было изучение бифункциональных кобальт-цеолитных систем, модифицированных переходными металлами VIIIВ группы и позволяющих получать синтетические жидкие углеводороды в одну стадию.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов

В работе изучены катализаторы, модифицированные палладием, никелем, кобальтом и железом, вводимыми в каналы цеолита. Образцы приготовлены на основе гранулированной смеси катализатора $30\%Co/Al_2O_3$, предназначенного для синтеза высокомолекулярных углеводородов по методу Фишера — Тропша, и цеолита H β .

Оксид алюминия получали прокаливанием бемита $AlO(OH)$ (SB, Sasol) при 500 °С в течение 4 ч. Порошок оксида алюминия (<500 мкм) формовали в цилиндрические гранулы, которые затем прокаливали в течение 4 ч при 500 °С. Носитель пропитывали водным раствором нитрата кобальта и прокаливали в течение 2 ч при 270 °С. Полученный катализатор синтеза высокомолекулярных углеводородов измельчали до фракции <0,1 мм. Порошок катализатора смешивали с цеолитом H β (Si/Al = 38, Zeolyst), гранулировали (1,5 × 2÷4 мм) в смеси со связующим и прокаливали при 500 °С в течение 10 ч.

Цеолитсодержащий носитель подвергали ионному обмену из раствора одного из соединений: палла-

Алхимов С.А. – генеральный директор ООО «РН-ЦИР».
Тел.: (495) 730-61-01. E-mail: AlkhimovSA@rn-rc.ru

Григорьев Д.А. – канд. техн. наук, ведущий науч. сотрудник той же организации. Тел. тот же. E-mail: GrigorievDA@rn-rc.ru

Михайлов М.Н. – канд. хим. наук, зав. лабораторией газохимии той же организации. Тел. тот же. E-mail: MikhailovMN@rn-rc.ru

Таблица 1

Наименование и состав изученных катализаторов

Наименование	Состав катализатора
Pdβ@Co/Al ₂ O ₃	2,0%Pd/(80%[30%(30%Co/Al ₂ O ₃) + 70%Нβ] + 20%Al ₂ O ₃)
Feβ@Co/Al ₂ O ₃	2,0%Fe/(80%[30%(30%Co/Al ₂ O ₃) + 70%Нβ] + 20%Al ₂ O ₃)
Coβ@Co/Al ₂ O ₃	2,0%Co/(80%[30%(30%Co/Al ₂ O ₃) + 70%Нβ] + 20%Al ₂ O ₃)
Niβ@Co/Al ₂ O ₃	2,0%Ni/(80%[30%(30%Co/Al ₂ O ₃) + 70%Нβ] + 20%Al ₂ O ₃)
4%Niβ@Co/Al ₂ O ₃	4,0%Ni/(80%[30%(30%Co/Al ₂ O ₃) + 70%Нβ] + 20%Al ₂ O ₃)
6%Niβ@Co/Al ₂ O ₃	6,0%Ni/(80%[30%(30%Co/Al ₂ O ₃) + 70%Нβ] + 20%Al ₂ O ₃)
8%Niβ@Co/Al ₂ O ₃	8,0%Ni/(80%[30%(30%Co/Al ₂ O ₃) + 70%Нβ] + 20%Al ₂ O ₃)

дия ([Pd(NH₃)₄]Cl₂), никеля ([Ni(NH₃)₆](NO₃)₂), кобальта (Co(NO₃)₂·6H₂O) или железа (Fe(NO₃)₃·9H₂O) в расчете 2 мас.% от массы катализатора. Ионный обмен проводили по стандартной процедуре [14] при 60 °С и постоянном перемешивании в течение 3 ч. Затем раствор отфильтровывали, гранулы промывали деионизированной водой, сушили при 100 °С в течение 9 ч и прокаливали при 450 °С в течение 2 ч. Для изучения зависимости свойств катализатора от количества металла, вводимого ионным обменом, были приготовлены образцы с содержанием никеля 4, 6 и 8 мас.%.

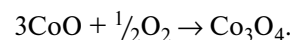
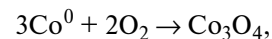
В табл. 1 приведены обозначения и состав приготовленных катализаторов.

Методы исследования катализаторов

Термопрограммированное восстановление (ТПВ) катализаторов проводили на приборе AutoChem II 2920 (Micromeritics) в потоке (10 мл·мин⁻¹) газовой смеси состава 5 % H₂ + 95 % Ar при линейном повышении температуры от 100 до 900 °С со скоростью 10 °С·мин⁻¹.

Адсорбцию кислорода на образцах (навеска 300 мг), предварительно активированных в водороде, проводили на приборе AutoChem II 2920 (Micromeritics). После восстановления поверхность образца очищали от слабо сорбированных соединений потоком гелия (30 мл·мин⁻¹) в течение 60 мин и охлаждали примерно до 20 °С. Затем проводили низкотемпературное (при «минус» 100 °С) и высокотемпературное (при 450 °С) титрование кислородом. В процессе титрования в поток гелия (60 мл·мин⁻¹), проходящий через навеску образца, импульсно вводили кислород из петли (объем 1 мл), промываемой смесью состава 15 % O₂ + 85 % He. Степень восстановления кислорода рассчитывали, исходя из предположе-

ния, что реакция окисления идет до образования Co₃O₄ по стехиометрическим уравнениям:



По низкотемпературной адсорбции кислорода рассчитывали дисперсность и площадь поверхности металлического кобальта, считая, что каждый атом кобальта адсорбирует одну молекулу кислорода. Размер кристаллитов

металлического кобальта определяли из предположения о сферичности кристаллитов кобальта и отсутствии их взаимодействия с носителем:

$$d = \frac{6V_{\text{Co}}}{S_{\text{Co}}} = \frac{6\lambda m R_{\text{Co}} 0,01^2}{\rho_{\text{Co}} A d_{\text{O}_2} N_A S_0},$$

где ρ_{Co} — плотность металлического Co, равная 8,9 г/см³; λ — содержание Co в катализаторе, мас.%; R_{Co} — степень восстановления Co, %; m — масса катализатора, г; 0,01 — коэффициент пересчета процентов в массовые доли; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро; $S_0 = 0,66225 \cdot 10^{-19}$ — средняя площадь, приходящаяся на один поверхностный атом кобальта, м²; $A d_{\text{O}_2}$ — низкотемпературная адсорбция кислорода в мкмоль/г.

Каталитические испытания образцов, модифицированных Pd, Ni, Co и Fe, проводили на фракции 0,1–0,2 мм, загрузка катализатора составляла 2,5 см³. Перед синтезом катализаторы восстанавливали в токе водорода (объемная скорость — 3000 ч⁻¹) при 450 °С в течение 1 ч. Синтез жидких углеводородов из CO и H₂ в присутствии восстановленных катализаторов проводили в проточном трубчатом реакторе с внутренним диаметром 1,3 см при 2 МПа и температуре от 210 до 250 °С. Сырьевой синтез-газ (H₂ : CO : N₂ = 63,0 : 31,5 : 5,5, об.%) подавали в реактор с объемной скоростью 1000 ч⁻¹. Эффективность работы катализатора в синтезе углеводородов оценивали по суммарному выходу жидких углеводородных продуктов и селективности в отношении образования углеводородов C₅₊. Активность образцов в реакциях крекинга и изомеризации оценивали по групповому и фракционному составу образующихся жидких углеводородов.

Никельсодержащий образец (4 мас.% Ni), показавший наилучшие результаты, был испытан в ре-

акторе диаметром 1,3 см с увеличенным объемом загрузки (50 см^3) гранулированного катализатора ($1,5 \times 2 \times 4 \text{ мм}$). Испытания проводили при 2 МПа в температурном интервале 213–242 °С при объемной скорости синтез-газа 1000 ч^{-1} . Охлаждение реакционной зоны осуществляли за счет кипения воды, подаваемой в межтрубное пространство реактора.

Исходную смесь и газообразные продукты синтеза анализировали методом газо-адсорбционной хроматографии; детектор — катарометр, газ-носитель — гелий. Колонки: первая — молекулярные сита СаА ($3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$), вторая — HayeSep. Первую колонку применяли для анализа CO и N_2 (изотермический режим, 80 °С), вторую — для анализа CO_2 , CH_4 и углеводородов $\text{C}_2\text{—C}_4$ (температурно-программированный режим, 80–200 °С, $8 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$). Состав жидких продуктов синтеза определяли методом газо-жидкостной хроматографии, детектор — пламенно-ионизационный, газ-носитель — гелий. Для анализа использовали капиллярную колонку (50 м) с неподвижной фазой DB-Petro 0,5 (температурно-программированный режим, 50–250 °С, $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$).

Результаты и их обсуждение

Влияние катиона металла, вводимого ионным обменом, на свойства металл-цеолитного катализатора

Спектр ТПВ каталитической системы 30%Co/ Al_2O_3 , использованной при приготовлении гибридного катализатора, приведен на рис. 1. Первый пик с максимумом при 250 °С соответствует восстановлению массивного кристаллического Co_3O_4 до оксида CoO [15, 16]. Второй пик с максимумом при 390 °С соответствует восстановлению массивного CoO до металлического кобальта [15, 16]. Третий, широкий, пик расположен в температурном диапазоне от 440 до 850 °С. Первое плечо (540 °С), вероятно, соответствует восстановлению сильно взаимодействующих с носителем поверхностных частиц, содержащих Co^{3+} , в поверхностные частицы Co^{2+} [17, 18] с последующим их восстановлением до Co^0 при 670 °С [19–21]. Высокотемпературное плечо при 780 °С отвечает восстановлению алюминатов кобальта шпинельной структуры [20].

Кривые ТПВ гибридных катализаторов (рис. 2) и $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 1) отличаются. Пики, соответствующие восстановлению массивной фазы оксида кобальта на поверхности гибридных катализаторов, отсутствуют. Вероятно, это обусловлено переходом

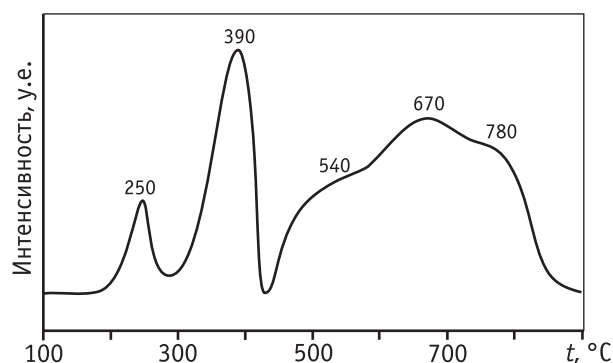


Рис. 1. Спектр ТПВ катализатора 30%Co/ Al_2O_3

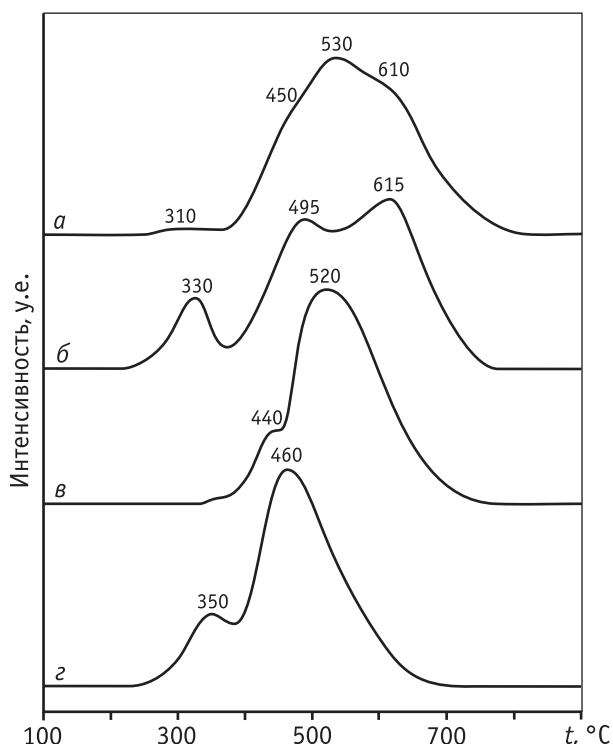


Рис. 2. Спектры ТПВ катализаторов $\text{Ni}\beta@ \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $\text{Fe}\beta@ \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (б), $\text{Co}\beta@ \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (в) и $\text{Pd}\beta@ \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (г)

в условиях ионного обмена массивного Co_3O_4 в хорошо диспергированную прочно связанную с носителем фазу и образованием дополнительного количества алюминатов кобальта при последующем прокаливании [22]. Во всех образцах соединения переходного металла оказывали промотирующее влияние на восстановительные свойства гибридного катализатора, что приводило к понижению по сравнению с $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ температур перехода поверхностных Co^{3+} в Co^{2+} и далее в Co^0 . Большая ширина пиков бифункциональных каталитических систем свидетельствует о широком диапазоне распределе-

ния частиц оксида Co_3O_4 по размерам [23, 24]. Высокая температура прокаливания (450–500 °С) при их приготовлении с использованием двух носителей (Al_2O_3 и цеолит β) также способствуют перераспределению активного компонента по поверхности катализатора с формированием частиц различного размера [7].

На кривой ТПВ катализатора $\text{Ni}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2, а) присутствует небольшой пик при температуре 310 °С. Поскольку ионнообменная емкость цеолита не превышает 1,5 мас.% никеля, металл может присутствовать на внешней поверхности цеолита β в виде массивного оксида NiO . Восстановлению этого соединения, вероятно, соответствует пик при 310 °С [25]. Второй широкий пик с максимумом при 530 °С и плечом при 450 °С относится к восстановлению поверхностных соединений кобальта $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ [26]. Высокотемпературное плечо при 610 °С соответствует восстановлению соединений кобальта [26] и никеля с оксидом алюминия шпинельной структуры [27–29].

Спектр ТПВ железосодержащего катализатора (см. рис. 2, б) имеет низкотемпературный пик при 330 °С, который соответствует восстановлению Fe^{3+} до Fe^{2+} , находящихся в катионных позициях цеолита β [30]. Второй пик при 495 °С отвечает за дальнейшее восстановление катионов Fe^{2+} [31], которое протекает параллельно процессу восстановления оксидов кобальта. В катализаторе $\text{Fe}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ частицы восстановленного железа оказывают промотирующий эффект на восстановление соединений кобальта. Пик при 615 °С соответствует восстановлению шпинельных соединений кобальта в катализаторе $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [26].

Для образцов $\text{Pd}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ характерно наличие двух пиков восстановления (см. рис. 2, в и г). На спектре ТПВ катализатора $\text{Co}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ первый пик при 440 °С относится к восстановлению массивного оксида кобальта $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ на поверхности цеолита [32, 33], а второй, при 520 °С, отражает восстановление ионов кобальта в катионных позициях цеолита β [23, 30] и соединений кобальта с носителем, образующихся в процессе приготовления [26]. Для образца, модифицированного палладием (см. рис. 2, г), первый пик (350 °С) можно отнести к восстановлению соединений палладия с носителем, а также биметаллических частиц Co-Pd . Образовавшиеся на начальной стадии активации при 250–350 °С металлический палладий [34] и кобальт [35] способствуют дальнейшему восста-

новлению соединений кобальта в составе катализатора $\text{Pd}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Согласно данным ТПВ восстановление водородом при 450 °С должно приводить к образованию металлического кобальта на всех изученных катализаторах и формированию активных центров синтеза углеводородов из CO и H_2 на их поверхности [36]. Соотношение количества кобальта в оксидной (CoO) и металлической фазах на поверхности каждого образца после восстановления можно определить по степени восстановления кобальта.

Степень восстановления кобальта (R_{Co}) в катализаторах после их активации водородом, а также структурные характеристики: площадь поверхности металлического кобальта (S_{Co}), дисперсность частиц (D_{Co}) и диаметр частиц Co^0 (d_{Co}) представлены в табл. 2.

Площадь поверхности металлического кобальта для исследованных образцов составляет 5,1–6,6 м²/г катализатора, что позволяет сделать предположение об их высокой активности в гидрировании CO .

Считается, что при взаимодействии прекурсоров металлов, активных в синтезе Фишера — Тропша, с цеолитами образуются трудновосстанавливаемые соединения, что не позволяет достигать высокой степени восстановления таких катализаторов [37, 38]. Однако катализаторы $\text{M}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (где M — Co , Ni , Fe) характеризуются достаточно высокой степенью восстановления — от 67,2 до 73,1 % (см. табл. 2). Сочетание высоких значений R_{Co} , дисперсности в пределах 16,2–18,6 % и диаметра кристаллитов кобальта 5,4–6,1 нм позволяет реализовать на поверхности этих катализаторов оптимальное сочетание активных центров гидрирования и полимеризации.

Таблица 2

Значения степени восстановления (R_{Co}), удельной поверхности (S_{Co}), дисперсности (D_{Co}) и размера частиц (d_{Co}) металлического кобальта в исследуемых катализаторах после их восстановления водородом (450 °С, 1 ч) по данным кислородного титрования

Катализатор	$R_{\text{Co}}^{\text{т.т.}}$, %	S_{Co} , м ² /г катализатора	D_{Co} , %	d_{Co} , нм
$\text{Ni}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	67,2	5,3	16,2	6,1
$\text{Pd}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	98,9	5,1	6,7	14,9
$\text{Co}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	67,9	5,8	17,5	5,7
$\text{Fe}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	73,1	6,6	18,6	5,4

Введение палладия приводит к практически полному восстановлению активного металла, вследствие чего образуются кристаллиты кобальта большого размера (14,9 нм) при достаточно низкой их дисперсности (6,7 %). В условиях синтеза Фишера — Тропша это может привести к интенсивному формированию массивных кристаллитов металлического кобальта, являющихся центрами метанообразования [39], и уменьшению концентрации активных центров полимеризации. Степень восстановления катализатора $\text{Pd}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 98,9 % [34]. Полное восстановление активного металла соответствует данным ТПВ для этого образца (см. рис. 2, з).

Несмотря на самую высокую на кривой ТПВ (см. рис. 2, а) температуру пика (530 °С), соответствующего восстановлению оксида Co_3O_4 , катализатор $\text{Ni}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после обработки водородом при 450 °С имеет степень восстановления, близкую к остальным образцам. Вероятно, металлический Ni, образующийся в процессе восстановления уже при 310 °С (см. рис. 2, а), оказывает промотирующее действие на восстановление соединений кобальта в составе катализатора [40], что позволяет достигать высоких значений R_{Co} при температурах ниже 530 °С.

На рис. 3 представлена зависимость конверсии СО и выхода жидких углеводородов от температуры реакции для изученных катализаторов. Конверсия сырья на каждом из катализаторов возрастала с повышением температуры. Небольшое снижение K_{CO} при повышении температуры от 210 до 220 °С для катализатора $\text{Co}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обусловлено, вероятно, обратимой дезактивацией активных центров при 210–220 °С вследствие реокисления [41, 42].

Для палладийсодержащего катализатора характерен низкий выход высокомолекулярных углеводородов. Это связано с большой степенью восстановления данного катализатора (см. табл. 2), приводящей к высокой концентрации на его поверхности центров метанообразования Co^0 , и образованием сильных адсорбционных комплексов $\text{Pd}-\text{CO}$ [10, 11].

Для катализаторов $\text{Ni}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ характерны стабильные значения селективностей $S_{\text{C}_{\text{H}_4}}$ и $S_{\text{C}_{5+}}$ во всем температурном диапазоне проведения синтеза Фишера — Тропша и линейный рост конверсии СО и выхода жидких углеводородов при повышении температуры. Среди изученных образцов катализатор $\text{Ni}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ характеризуется максимальными значениями $S_{\text{C}_{5+}}$ и минимальны-

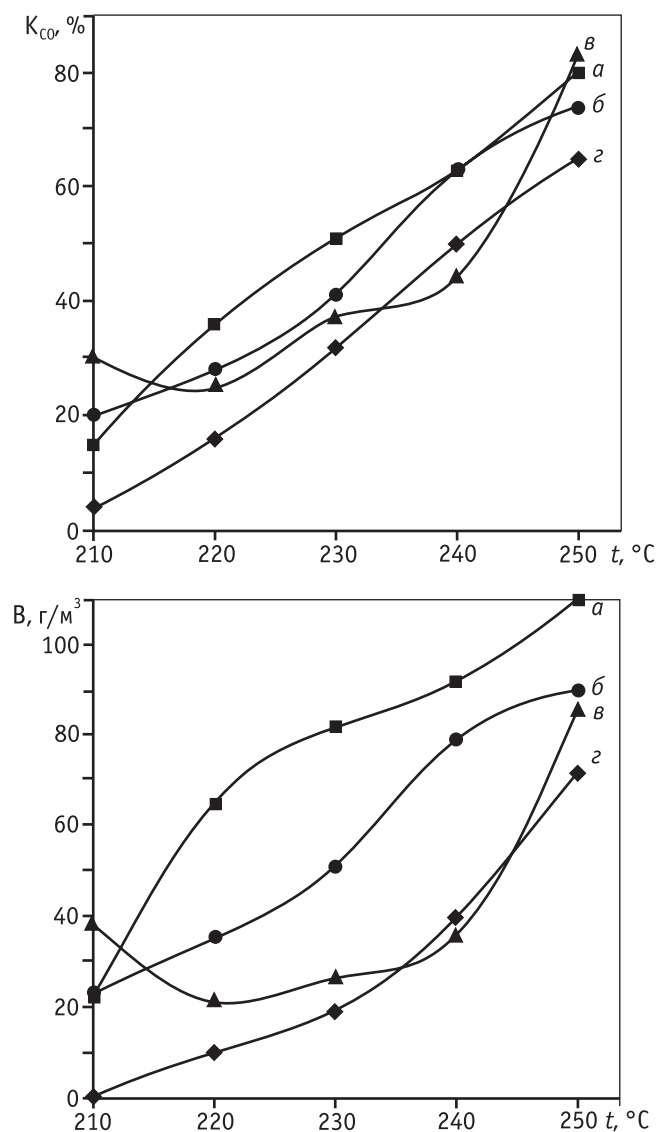


Рис. 3. Зависимость конверсии монооксида углерода (K_{CO}) и выхода жидких углеводородов ($V_{\text{C}_{5+}}$) от температуры синтеза Фишера — Тропша для катализаторов $\text{Ni}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $\text{Fe}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (б), $\text{Co}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (в) и $\text{Pd}\beta/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (з)

ми значениями $S_{\text{C}_{\text{H}_4}}$ при 220–250 °С, а также максимальным выходом жидких углеводородов, который при 250 °С составляет 110 г/м³.

Таким образом, использование металлов VIIIВ группы вместо палладия для модификации кобальтцеолитных катализаторов посредством ионного обмена позволяет достигать более высоких значений активности катализатора и выхода жидких углеводородов.

Состав синтетических жидких углеводородов, полученных из СО и H_2 в присутствии каждого из

Таблица 3

Фракционный и групповой состав жидких углеводородов, полученных в синтезе Фишера – Тропша при 1000 ч⁻¹ при максимальном выходе углеводородов C⁵⁺

Катализатор	Групповой состав, мас. %			Молекулярно-массовый состав парафинов, мас. %		
	Олефины	<i>n</i> -Алканы	<i>изо</i> -Алканы	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊
Pdβ@Co/Al ₂ O ₃	13	53	34	54	42	4
Niβ@Co/Al ₂ O ₃	18	46	36	64	32	4
Coβ@Co/Al ₂ O ₃	6	45	49	36	59	5
Feβ@Co/Al ₂ O ₃	1	73	26	56	39	5

исследованных катализаторов, в условиях их максимального выхода (при 250 °С) приведен в табл. 3.

Активность образцов в зависимости от катиона металла увеличивалась в ряду Co < Fe < Ni. В этом же ряду происходило уменьшение степени полимеризации и увеличение содержания олефинов в жидком углеводородном продукте, что связано с повышением активности образцов во вторичной реакции крекинга [43]. Высокое содержание олефинов в катализаторе, модифицированном Pd, несмотря на его высокую гидрирующую активность, связано с высокой крекирующей способностью активных центров, образующихся при взаимодействии Pd-Co [44].

Таким образом, среди исследованных образцов наилучшие показатели в синтезе жидких углеводородов из CO и H₂ продемонстрировал катализатор Niβ@Co/Al₂O₃.

Зависимость свойств катализатора Niβ@Co/Al₂O₃ от содержания никеля

С целью оптимизации состава системы, позволяющей осуществлять прямой синтез жидких углеводородов из CO и H₂ с высокой производительностью, были изучены характеристики катализатора Niβ@Co/Al₂O₃ с варьируемым содержанием никеля: 2, 4, 6 и 8 мас. %.

Спектры ТПВ катализаторов с различным содержанием никеля (рис. 4) идентичны: для новых образцов (4, 6 и 8 мас. % Ni) наблюдаются те же пики, что и ранее на образце с содержанием никеля 2 мас. % (см. рис. 2, а и 4, а). Содержание металла, введенного при ионном обмене, влияет на интенсивность максимума второго пика и его температуру. При увеличении содержания никеля до 4 мас. % интенсивность пика возрастает, вероятно, вследствие участия хорошо диспергированного по поверхности катализатора оксида NiO, не вошедшего в решетку цеолита, в про-

цессе восстановления оксидов кобальта посредством замены связи Co—O—Co на Ni—O—Co. При увеличении концентрации Ni до 6 мас. % максимум пика сдвигается в сторону меньших температур [40]. Увеличение концентрации Ni до 8 мас. % вызывает дальнейший рост интенсивности основного пика. Интенсивность пика в интервале температур 300—400 °С, соответствующего восстановлению фазы массивного NiO, также возрастает с увеличением содержания Ni в катализаторе, что свидетельствует об увеличении доли этой фазы.

Как показывают результаты экспериментов по адсорбции кислорода на образцах Niβ@Co/Al₂O₃ с

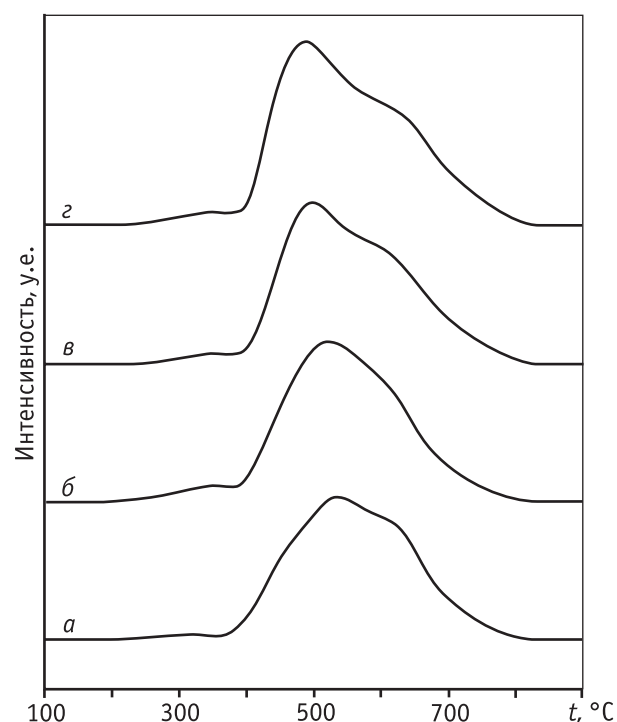


Рис. 4. Спектры ТПВ катализаторов Niβ@Co/Al₂O₃ с содержанием никеля 2 (а), 4 (б), 6 (в) и 8 (г) мас. %

Таблица 4

Значения степени восстановления (R_{Co}), удельной поверхности (S_{Co}), дисперсности (D_{Co}) и размера частиц (d_{Co}) металлического кобальта в катализаторах $Ni\beta@Co/Al_2O_3$ с разным содержанием никеля после их восстановления водородом (450 °С, 1 ч) по данным кислородного титрования

Содержание Ni, мас.%	$R_{Co}^{T,T}$, %	S_{Co} , м ² /г кат	D_{Co} , %	d_{Co} , нм
2	67,2	5,3	16,2	6,1
4	75,8	5,9	16,0	6,2
6	82,0	6,0	14,9	6,7
8	93,6	6,5	14,3	7,0

различным содержанием никеля (см. табл. 4), увеличение содержания никеля приводит к росту степени восстановления и удельной поверхности металлического кобальта в катализаторе. При содержании никеля 8 мас.% степень восстановления выше оптимальной, что может привести к снижению концентрации активных центров, ответственных за полимеризацию, и как следствие повышенному метанообразованию. Высокое значение поверхности Co^0 для всех образцов свидетельствует о высокой активности катализаторов в переработке синтез-газа. Дисперсность и диаметр кристаллитов для всех катализаторов $Ni\beta@Co/Al_2O_3$ соответствуют оптимальным интервалам: 14–17 % и 5,0–7,0 нм, соответственно.

Результаты каталитических испытаний в присутствии образцов $Ni\beta@Co/Al_2O_3$ с разным содержанием никеля при наибольшей конверсии CO, достигнутой на образцах при 250 °С, представлены на рис. 4.

Значение максимальной конверсии CO для всех

образцов составляет около 80 %. Зависимости селективности по углеводородам C^{5+} (70 %) и выхода жидких углеводородов имеют максимум при содержании никеля в катализаторе 4 мас.%, при этом селективность по метану имеет минимум (18 %). Такая концентрация никеля является оптимальной для катализаторов $Ni\beta@Co/Al_2O_3$ и позволяет достигать выхода жидких углеводородов 120 г/м³.

При увеличении содержания никеля до 6 и 8 мас.% показатели катализаторов $Ni\beta@Co/Al_2O_3$ ухудшаются. Вероятно, ввиду большого содержания никеля на поверхности катализатора происходит образование значительного числа соединений типа Ni—O—Ni, в результате восстановления которых образуются активные центры метанообразования. Это приводит к увеличению S_{CH_4} и уменьшению селективности в отношении образования высокомолекулярных углеводородов (табл. 5).

Состав жидких углеводородов, полученных из CO и H_2 в присутствии катализаторов $Ni\beta@Co/Al_2O_3$ с разным содержанием никеля, представлен в табл. 5. Из него следует, что жидкие углеводородные продукты, образовавшиеся на никелевых катализаторах, содержат значительное количество олефинов (около 20 мас.%) и *изо*-парафинов (не менее 27 мас. %), что указывает на высокую изомеризующую способность модифицированного никелем цеолита β . Содержание *n*-алканов и фракции C_{11} — C_{18} максимально для катализатора с содержанием никеля 4 мас.%. В присутствии образца с 8 мас.% Ni образуются наиболее легкие по фракционному составу жидкие углеводороды с содержанием фракции C_5 — C_{10} 74 мас.%. Это связано с максимальной крекирующей способностью катализатора 8% $Ni\beta@Co/Al_2O_3$.

Таким образом, максимальный выход жидких углеводородов характерен для образца 4% $Ni\beta@Co/Al_2O_3$.

Таблица 5

Фракционный и групповой состав углеводородов C^{5+} , полученных в присутствии катализаторов $Ni\beta@Co/Al_2O_3$ с разным содержанием никеля (250 °С, 1000 ч⁻¹)

Содержание Ni, мас.%	Групповой состав, мас.%			Молекулярно-массовый состав парафинов, мас.%		
	Олефины	<i>n</i> -Алканы	<i>изо</i> -Алканы	C_5 — C_{10}	C_{11} — C_{18}	C_{19+}
2	18	46	36	64	32	4
4	21	52	27	56	37	7
6	24	33	43	64	35	1
8	18	35	47	74	24	2

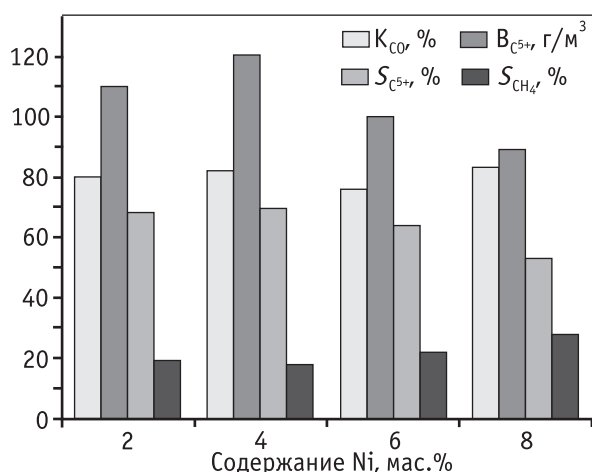


Рис. 5. Конверсия монооксида углерода (K_{CO}), селективности по метану (S_{CH_4}) и жидким углеводородам (S_{C5+}), выход жидких углеводородов (B_{C5+}) для катализаторов $Ni\beta@Co/Al_2O_3$ с различным содержанием Ni при 250 °C

Испытания гранулированного катализатора $4\%Ni\beta@Co/Al_2O_3$ в реакторе с увеличенной загрузкой

С целью определения показателей работы катализатора оптимального состава в условиях, приближенных к промышленным, проведены испытания катализатора $4\%Ni\beta@Co/Al_2O_3$ в реакторе с увеличенной загрузкой (50 см³).

При испытаниях на мелком зерне катализатора выполняется соотношение $(d_R/d_p) > 10$, где d_R — диаметр реактора и d_p — диаметр зерна катализатора, необходимое для того, чтобы избежать образования сильно выраженного профиля скоростей потока реагентов и определить истинную активность катализатора. Процесс протекает в кинетической области, что минимизирует влияние диффузии. При этом фактор диффузионного торможения $\eta \approx 1$.

В промышленных многотрубных реакторах ($d_R = 10\div 12$ мм) синтеза Фишера — Тропша с неподвижным слоем используют гранулированный катализатор (диаметр гранул $d_p = 1,5\div 3,5$ мм) [45]. Увеличение размера частиц катализатора приводит к уменьшению фактора эффективности ($\eta < 0,45$) и переходу процесса во внутридиффузионную область [46]. Поэтому показатели синтеза углеводородов из CO и H₂ в присутствии одного и того же катализатора в лабораторных и промышленных условиях могут значительно различаться [47].

Переход к испытаниям катализатора в промышленных условиях включает несколько стадий масш-

табирования процесса (обычно 3—4). Первой ступенью при переходе от лабораторного реактора к промышленному многотрубному реактору синтеза Фишера — Тропша является однотрубный реактор с увеличенной загрузкой катализатора [48].

Результаты синтеза жидких углеводородов в присутствии гранулированного катализатора $4\%Ni\beta@Co/Al_2O_3$ в реакторе с увеличенной загрузкой и их состав с подробным распределением углеводородов по группам для каждого числа углеродных атомов представлены в табл. 6 и 7 соответственно.

Из сопоставления основных показателей процесса, соответствующих разным условиям синтеза углеводородов из CO и H₂ в присутствии катализатора $4\%Ni\beta@Co/Al_2O_3$ (см. рис. 4 и табл. 6), следует, что увеличение загрузки и размера частиц катализатора приводит к уменьшению выхода жидких углеводородов (со 120 до 100 г/м³) и селективности в отношении их образования (с 70 до 65 %) и увеличению метанообразования (S_{CH_4} возросла с 18 до 22 %).

Для синтеза Фишера — Тропша селективность может существенно изменяться под влиянием диффузионного торможения. Различие в константах диффузии для водорода и монооксида углерода приводит к повышению локальной концентрации водорода в порах по сравнению с газовой фазой и как следствие к увеличению модуля синтез-газа. В результате вероятность протекания реакции метанообразования возрастает.

Проведение синтеза Фишера — Тропша в условиях, приближенных к промышленным, также позволяет снизить температуру, необходимую для достижения $K_{CO} > 75$ %. Это связано с большей длиной каталитического слоя, при прохождении которого

Таблица 6
Значения конверсии монооксида углерода (K_{CO}), селективности по метану (S_{CH_4}) и жидким углеводородам (S_{C5+}) и выхода продуктов при разных температурах процесса для гранулированного ($d_p = 1,5\div 3,5$ мм) катализатора $4\%Ni\beta@Co/Al_2O_3$ в реакторе с увеличенной загрузкой

t , °C	K_{CO} , %	Выход продуктов, г/м ³				S_{C5+} , %	S_{CH_4} , %
		CH ₄	C ₂ –C ₄	C ⁵⁺	CO ₂		
213	34	12	8	51	1	74	15
222	52	19	10	79	4	74	16
242	75	39	17	100	11	65	22

Таблица 7

Групповой и фракционный состав синтетических углеводородов, полученных в присутствии катализатора 4%Ni β @Co/Al₂O₃

Число атомов углерода	Содержание <i>n</i> -алканов, мас. %	Содержание <i>изо</i> -алканов, мас. %	Содержание олефинов, мас. %
5	2,66	0,27	2,10
6	6,70	2,78	3,25
7	8,35	6,21	6,51
8	7,02	6,53	3,08
9	4,83	6,97	2,12
10	3,85	5,65	1,12
11	3,03	3,17	0,32
12	2,58	1,74	0,17
13	1,91	1,25	0,09
14	1,32	0,84	0,04
15	0,77	0,52	0,03
16	0,47	0,31	0,03
17	0,35	0,18	0,01
18	0,25	0,10	0,01
19	0,13	0,03	0,00
20	0,10	0,02	0,00
21	0,07	0,02	0,00
22	0,05	0,01	0,00
23	0,03	0,01	0,00
24	0,02	0,00	0,00
25	0,01	0,00	0,00
26	0,01	0,00	0,00
27	0,00	0,00	0,00

степень превращения сырья увеличивается при одинаковой температуре по сравнению с синтезом в лабораторных условиях.

В составе углеводородного продукта, полученного в присутствии гранулированного катализатора, содержание фракции C₅—C₁₀ составляет 80,0 мас.%, а фракции C₁₁—C₁₈ — 19,5 мас.%; продукт отличается от полученного на мелком зерне более высоким содержанием *изо*-алканов (см. табл. 7 и 5 соответственно). Это объясняется наличием пространственных затруднений при диффузии первичных высокомолекулярных углеводородов из пор гранулированного катализатора,

что приводит к увеличению времени их контакта с кислотными центрами цеолита. В результате вероятность вторичных реакций крекинга и изомеризации возрастает.

Заключение

Изучены физико-химические и каталитические свойства в синтезе жидких углеводородов из CO и H₂ гибридных катализаторов, состоящих из смеси базового катализатора синтеза Фишера — Тропша (30%Co/Al₂O₃) и цеолита H β , модифицированного переходными металлами (Pd, Fe, Co, Ni) путем ионного обмена. Показано, что металлы подгруппы железа (Fe, Co, Ni) обеспечивают оптимальную степень восстановления Co при его активации в токе водорода, благодаря чему катализаторы, модифицированные этими металлами, позволяют получить более высокий по сравнению с палладиевым аналогом выход фракций C₅—C₁₀ и C₁₁—C₁₈ в процессе синтеза жидких углеводородов. Наибольший выход жидких углеводородов (до 120 г/м³ синтез-газа) получен на порошкообразном (0,1—0,2 мм) катализаторе, содержащем 4 мас.% Ni.

Увеличение размера частиц катализатора до 1,5×(2÷4) мм приводит к уменьшению выхода жидких углеводородов до 100 г/м³ синтез-газа, что обусловлено переходом процесса из кинетической во внутридиффузионную область.

Результаты работы позволяют заключить, что гибридные металл-цеолитные катализаторы, модифицированные металлами подгруппы железа, эффективны в прямом синтезе жидких углеводородов из CO и H₂ и могут применяться в опытно-промышленных установках.

Литература

1. 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 // Chem. Rev. 2007. V. 107. PP. 1692—1744.
2. Lögdberg S., Lualdi M., Järås S., Walmsley J.C., Blekkan E.A., Rytter E., Holmen A. On the selectivity of cobalt-based Fischer — Tropsch catalysts: Evidence for a common precursor for methane and long-chain hydrocarbons // J. Catal. 2010. V. 274. PP. 84—98.
3. Egiebor N.O., Cooper W.C., Wojciechowski B.W. Synthesis of motor fuels from HY-zeolite supported Fischer — Tropsch iron catalysts // Appl. Catal. 1989. V. 55. PP. 47—64.

4. Kumabe K., Sato T., Matsumoto K., Ishida Y., Hasegawa T. Fischer — Tropsch synthesis with Fe-based catalyst focusing on alternative aviation fuel // *Fuel*. 2010. V. 89. PP. 2088—2095.
5. Van Wechem V.M.H., Senden M.M.G. Conversion of natural gas to transportation fuels via the Shell Middle Distillate Synthesis Process (SMDS) // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994. V. 81. PP. 43—71.
6. Bessell S. Investigation of bifunctional zeolite supported cobalt Fischer — Tropsch catalysts // *Appl. Catal. A*. 1995. V. 126. PP. 235—244.
7. Martínez A., Rollán J., Arribas M.A., Cerqueira H.S., Costa A.F., S.-Aguiar E.F. A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO₂-zeolite Fischer — Tropsch catalysts // *J. Catal.* 2007. V. 249. PP. 162—173.
8. Pour A.N., Shahri S.M.K., Zamani Y., Irani M., Tehrani S. Deactivation studies of bifunctional Fe-HZSM5 catalyst in Fischer — Tropsch process // *J. Nat. Gas Chem.* 2008. V. 17. PP. 242—248.
9. Armor J.N. Metal-exchanged zeolites as catalysts // *Micropor. Mesopor. Mater.* 1998. V. 22. PP. 451—456.
10. Sheu L.-L., Karpinski Z., Sachtler W.M.H. Effects of palladium particle size and palladium silicide formation on Fourier transform infrared spectra and carbon monoxide adsorbed on palladium/silicon dioxide catalysts // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. PP. 4890—4894.
11. Agrawal P.K., Fitzharris W.D., Katzer J.R. Sulfur poisoning and carbon deactivation of alumina-supported Ni, Co, Fe, and Ru catalysts in CO hydrogenation // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1980. V. 6. PP. 179—200.
12. Sachtler J.W.A., Kool J.M., Ponc V. The role of carbon in methanation by cobalt and ruthenium // *J. Catal.* 1979. V. 56. PP. 284—286.
13. Сливинский Е.В., Клигер Г.А., Кузьмин А.Е., Абрамова А.В., Куликова Е.А. Стратегия рационального использования природного газа и других углеродсодержащих соединений в производстве синтетического жидкого топлива и полупродуктов нефтехимии // *Росс. хим. ж. (Ж. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2003. Т. 47. С. 12—29.
14. Ge Q., Tomonobu T., Fujimoto K., Li X. Influence of Pd ion-exchange temperature on the catalytic performance of Cu-ZnO/Pd-β zeolite hybrid catalyst for CO hydrogenation to light hydrocarbons // *Catal. Comm.* 2008. V. 9. PP. 1775—1778.
15. Vakros J., Kordulis Ch., Lycourghiotis A. Cobalt oxide supported γ-alumina catalyst with very high active surface area prepared by equilibrium deposition filtration // *Langmuir*. 2002. V. 18. PP. 417—422.
16. Choi K.-H., Korai Y., Mochida I. Preparation and characterization of nano-sized CoMo/Al₂O₃ catalyst for hydrodesulfurization // *Appl. Catal. A*. 2004. V. 260. PP. 229—236.
17. Liotta L.F., Pantaleo G., Di Carlo G., Marci G., Deganello G. Structural and morphological investigation of a cobalt catalyst supported on alumina-baria: effects of redox treatments on the activity in the NO reduction by CO // *Appl. Catal. B*. 2004. V. 52. PP. 1—10.
18. Ataloglou T., Fountzoula C., Bourikas K., Vakros J., Lycourghiotis A., Kordulis C. Cobalt oxide/g-alumina catalysts prepared by equilibrium deposition filtration: The influence of the initial cobalt concentration on the structure of the oxide phase and the activity for complete benzene oxidation // *Appl. Catal. A*. 2005. V. 288. PP. 1—9.
19. Yan J.Y., Kung M.C., Sachtler W.M.H., Kung H.H. Co/Al₂O₃ lean NO_x reduction catalyst // *J. Catal.* 1997. V. 172. PP. 178—186.
20. Sirijaruphan A., Horvath A., Goodwin Jr.J.G., Oukaci R. Cobalt aluminate formation in alumina-supported cobalt catalysts: effects of cobalt reduction state and water vapor // *Catal. Lett.* 2003. V. 91. PP. 89—94.
21. Gonzalez-Cortes S.L., Xiao T.-C., Costa P.M.F.J., Fontal B., Green M.L.H. Urea—organic matrix method: an alternative approach to prepare Co-MoS₂/γ-Al₂O₃ HDS catalyst // *Appl. Catal. A*. 2004. V. 270. PP. 209—222.
22. Tavasoli A., Nakhaeipour A., Sadaghiani K. Raising Co/Al₂O₃ catalyst lifetime in Fischer — Tropsch synthesis by using a novel dual bed reactor // *Fuel Proc. Techn.* 2007. V. 88. PP. 461—469.
23. Espinosa G., Dominguez J.M., Morales-Pacheco P., Tobon A., Aguilar M., Benitez J. Catalytic behavior of Co/(Nanoβ-Zeolite) bifunctional catalysts for Fischer — Tropsch reactions // *Catal. Today*. 2011. V. 166. PP. 47—52.
24. Park J.-Y., Lee Y.-J., Karandikar P.R., Jun K.-W., Ha K.-S., Park H.-G. Fischer — Tropsch catalysts deposited with size-controlled Co₃O₄ nanocrystals: Effect of Co particle size on catalytic activity and stability // *Appl. Catal. A*. 2012. V. 411—412. PP. 15—23.
25. Pena M.A., Pawelec B., Terreros P., Fierro J.L.G., Lezaun J., Gomez J.P., Jimenez J.M., Vic S. Partial oxidation of methane to syngas over Ni-loaded ultrastable HY zeolite catalysts // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997. V. 107. PP. 441—446.
26. Arnoldy P., Moulijn A. Temperature-programmed reduction of CoO/Al₂O₃ catalysts // *J. Catal.* 1985. V. 93. PP. 38—54.
27. Lamber R., Shulzekloff G. On the microstructure of the coprecipitated Ni—Al₂O₃ catalysts // *J. Catal.* 1994. V. 146. PP. 601—607.
28. Borowiecki T., Gac W., Denis A. Effects of small MoO₃

- additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons: III. Reduction of Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts // *Appl. Catal. A*. 2004. V. 270. PP. 27–36.
29. *Vogelaar B.M., van Langeveld A.D., Kooyman P.J., Lock C.M., Bonne R.L.C., Mouljin J.A.* Stability of metal nanoparticles formed during reduction of alumina supported nickel and cobalt catalysts // *Catal. Today*. 2011. V. 163. PP. 20–26.
 30. *Chen B., Liu N., Liu X., Zhang R., Li Y., Li Y., Sun X.* Study on the direct decomposition of nitrous oxide over Fe-beta zeolites: From experiment to theory // *Catal. Today*. 2011. V. 175. PP. 245–255.
 31. *Guzman-Vargas A., Delahay G., Coq B.* Catalytic decomposition of N₂O and catalytic reduction of N₂O and N₂O + NO by NH₃ in the presence of O₂ over Fe-zeolite // *Appl. Catal. B*. 2003. V. 42. PP. 369–379.
 32. *Wang W.-J., Chen Y.-W.* Influence of metal loading on the reducibility and hydrogenation activity of cobalt/alumina catalysts // *Appl. Catal.* 1991. V. 77. PP. 223–233.
 33. *Burakorn T., Panpranot J., Mekasuwandumrong O., Chaisuk Ch., Praserttham P., Jongsomjit B.* Characterization of cobalt dispersed on the mixed nanoscale alumina and zirconia supports // *J. Mater. Proc. Technol.* 2008. V. 206. PP. 352–358.
 34. *Ma W., Jacobs G., Keogh R.A., Bukur D.B., Davis B.H.* Fischer — Tropsch synthesis: Effect of Pd, Pt, Re, and Ru noble metal promoters on the activity and selectivity of a 25%Co/Al₂O₃ catalyst // *Appl. Catal. A*. 2012. V. 437–438. PP. 1–9.
 35. *Schanke D., Vada S., Blekkan E.A., Hilmen A.M., Hoff A., Holmen A.* Study of Pt-promoted cobalt CO hydrogenation catalysts // *J. Catal.* 1995. V. 156. PP. 85–95.
 36. *Enache D.I., 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 // *J. Catal.* 2002. V. 205. PP. 346–353.
 37. *Chen Y.W., Tang H.T., Goodwin J.G.* Effect of preparation methods on the catalytic properties of zeolite-supported ruthenium in the Fischer — Tropsch synthesis // *J. Catal.* 1983. V. 83. PP. 415–427.
 38. *Nijs H.H., Jacobs P.A.* New evidence for the mechanism of the fischer-tropsch synthesis of hydrocarbons // *J. Catal.* 1980. V. 66. PP. 401–411.
 39. *Lee W.H., Bartholomew C.H.* Multiple reaction states in CO hydrogenation on alumina-supported cobalt catalysts // *J. Catal.* 1989. V. 120. PP. 256–271.
 40. *Koh A.C.W., Chen L., Leong W.K., Johson B.F.G., Khimyak T., Lin J.* Hydrogen or synthesis gas production via the partial oxidation of methane over supported nickel—cobalt catalysts // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. V. 32. PP. 725–730.
 41. *Tsakoumis N.E., Ronning M., Borg O., Rytter E., Holmen A.* Deactivation of cobalt based Fischer — Tropsch catalysts: A review // *Catal. Today*. 2010. V. 154. PP. 162–182.
 42. *Saib A.M., Moodley D.J., Ciobica I.M., Hauman M.M., Sigwebela B.H., Weststrate C.J., Niemantsverdriet J.W., van de Loosdrecht J.* Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer — Tropsch synthesis catalysts // *Catal. Today*. 2010. V. 154. PP. 271–282.
 43. *Feller A., Guzman A., Zuazo I., Lercher J.A.* On the mechanism of catalyzed isobutane/butene alkylation by zeolites // *J. Catal.* 2004. V. 224. PP. 80–93.
 44. *Cho K.M., Park S., Seo J.G., Youn M.H., Baek S.-H., Jun K.-W., Chung J.S., Song I.K.* Production of middle distillate in a dual-bed reactor from synthesis gas through wax cracking: Effect of acid property of Pd-loaded solid acid catalysts on the wax conversion and middle distillate selectivity // *Appl. Catal. B*. 2008. V. 83. PP. 195–201.
 45. *Collins J.P., Font Freide J.J.H.M., Nay B.* A History of Fischer — Tropsch wax upgrading at BP — from catalyst screening studies to full scale demonstration in Alaska // *J. Nat. Gas. Chem.* 2006. V. 15. PP. 1–10.
 46. *Knochen J., Guttel R., Knobloch C., Turek T.* Fischer — Tropsch synthesis in milli-structured fixed-bed reactors: Experimental study and scale-up considerations // *Chem. Eng. Processing: Process Intensification*. 2010. V. 49. PP. 958–964.
 47. *Sharma A., Philippe R., Luck F., Schweich D.* A simple and realistic fixed bed model for investigating Fischer — Tropsch catalyst activity at lab-scale and extrapolating to industrial conditions // *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. PP. 6358–6366.
 48. *Overtom R., Fabricius N., Leenhouts W.* Shell GTL, from bench scale to world scale // *Proc. of 1st Annual Gas Processing Symp.* 2009. 378–387.