

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛЮМОСИЛИКАТА

Л.В. Синева, Е.Ю. Асалиева, К.О. Грязнов, В.З. Мордкович

Лилия Вадимовна Синева (ORCID 0000-0002-6282-1547)*, Екатерина Юрьевна Асалиева (ORCID 0000-0001-7531-6518), Кирилл Олегович Грязнов (ORCID 0000-0001-9360-3326), Владимир Зальманович Мордкович (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: sinevalv@tisnum.ru*, e.asalieva@tisnum.ru, gryaznovkirill@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

В работе изучали возможность использования коммерчески доступного алюмосиликата Siral-40, содержащего 40 мас.% SiO₂, в составе кобальтового композитного катализатора синтеза Фишера–Тропша (СФТ). Использование алюмосиликатов может стать новым перспективным направлением в разработке катализаторов для укороченной технологической цепочки, основанной на использовании бифункциональных катализаторов, позволяющих миновать стадию гидропереработки. Кроме того, такие катализаторы могут быть полезны для расширения спектра получаемых продуктов, в том числе и нетрадиционных для одnoreакторного синтеза Фишера–Тропша. Для изменения количества кислотных центров на поверхности аморфного алюмосиликата исходный порошок предварительно прокачивали в токе воздуха при различных температурах. Исходный и прокаленные порошки исследовали методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и сорбционными методами. Катализаторы исследовали дифракционным и сорбционными методами. Показано, что повышение температуры прокачивания исходного порошка Siral-40 приводит к снижению удельной поверхности и объема пор катализаторов на его основе, причем наибольшее влияние оказывают температуры выше 900 °С. Синтезированные катализаторы были активны в СФТ, при этом состав образующихся углеводородов C₅₊ в большей степени зависел от свойств порошка Siral-40, чем каталитические показатели. В присутствии всех исследованных катализаторов были получены углеводороды C₅₊, содержащие не менее 60% дизельной и более 30% широкой масляной фракций. Таким образом, синтетические аморфные алюмосиликаты являются перспективным компонентом для новых катализаторов синтеза Фишера–Тропша, позволяющих получать широкую линейку продуктов без применения в технологической цепочке стадии глубокой гидропереработки.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, алюмосиликаты, кобальт, бифункциональные катализаторы, масляная фракция, дизельная фракция

PROSPECTS FOR USING A COBALT CATALYST FOR FISHER-TROPSCH SYNTHESIS BASED ON SYNTHETIC SILICA ALUMINA

L.V. Sineva, E.Yu. Asalieva, K.O. Gryaznov, V.Z. Mordkovich

Lilia V. Sineva (ORCID 0000-0002-6282-1547)*, Ekaterina Yu. Asalieva (ORCID 0000-0001-7531-6518), Kirill O. Gryaznov (ORCID 0000-0001-9360-3326), Vladimir Z. Mordkovich (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: sinevalv@tisnum.ru*, e.asalieva@tisnum.ru, gryaznovkirill@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

The possibility of the use of commercially available silica-alumina hydrate Siral-40, containing 40 wt.% of SiO₂, in the composition of a composite cobalt Fischer–Tropsch synthesis (FTS)

catalyst was studied. The use of silica aluminas may become a new promising direction in the development of catalysts for a shortened technological chain based on the use of bifunctional catalysts that make it possible to eliminate the hydroprocessing stage. In addition, such catalysts can be useful for expanding the range of products obtained, including those unconventional for single-reactor Fischer–Tropsch synthesis. The initial silica alumina powder was pretreated in air flow at different temperatures to adjust the concentration of acid sites on its surface. The initial and calcined powders were studied using X-ray diffraction analysis, IR spectroscopy and sorption methods. The catalysts were investigated by diffraction and sorption methods. It has been shown that an increase in the calcination temperature of the initial Siral-40 powder leads to a decrease in the specific surface area and pore volume of catalysts based on it, with temperatures above 900 °C having the greatest effect. The synthesized catalysts were active in FTS, and the composition of the obtained C₅₊ hydrocarbons depended more on the properties of the Siral-40 powder than the catalytic performance. The composition of C₅₊ hydrocarbons, obtained in the presence of all investigated catalysts contained at least 60% of diesel fraction and more than 30% of wide base oil fraction. Thus, synthetic amorphous silica aluminas are a promising component for new Fischer–Tropsch synthesis catalysts, which make it possible to obtain a wide range of products without the use of a deep hydroprocessing stage in the technological chain.

Key words: Fischer–Tropsch synthesis, silica aluminas, cobalt, bifunctional catalysts, base oil fraction, diesel fraction

Для цитирования:

Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Мордкович В.З. Перспективы использования кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша на основе синтетического алюмосиликата. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 10. С. 88–98. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.7y.

For citation:

Sineva L.V., Asalieva E.Yu., Gryaznov K.O., Mordkovich V.Z. Prospects for using a cobalt catalyst for Fisher-Tropsch synthesis based on synthetic silica alumina. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 10. P. 88–98. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.7y.

ВВЕДЕНИЕ

Нефть является одним из важнейших источников энергии, необходимой для развития общества. Однако истощение ее запасов и ужесточение политики защиты окружающей среды требуют поиска новых источников углеводородов для производства транспортных топлив и химических продуктов. Одной из практически осуществимых технологий, позволяющей преобразовывать альтернативные источники углерода в углеводороды, является синтез Фишера–Тропша (СФТ) – гетерогенно-каталитическое превращение смеси СО и Н₂ (синтез-газа) [1, 2]. Продукты СФТ не содержат соединений серы и азота, оказывают минимальное воздействие на здоровье человека [3] и легко поддаются биологическому разложению [4].

В промышленности реализованы высокотемпературный СФТ в присутствии железного катализатора и низкотемпературный в присутствии кобальтовых катализаторов [5-7]. Первичными продуктами технологий на основе низкотемпературного СФТ являются воски – смесь высокомолекулярных углеводородов, которые затем подвергают переработке при высоких температурах и давлениях в избытке водорода, как правило, в присутствии катализаторов, содержащих благородные металлы.

Прямое (однореакторное) преобразование синтез-газа в легкую синтетическую нефть с температурой кипения ниже 350 °С может быть более экономически и энергетически выгодно из-за сокращения технологической цепочки на стадию гидропереработки [6, 8-9]. Это может быть реализовано при использовании бифункциональных катализаторов.

Катализаторы для однореакторного синтеза Фишера–Тропша (СФТ), как правило, содержат цеолиты благодаря их активности в превращении длинноцепочечных углеводородов, в первую очередь, крекинге и изомеризации [8, 10]. Однако контроль молекулярно-массового распределения продуктов возможен и при использовании цеолитов для превращений короткоцепочечных углеводородов, протекающих с увеличением числа углеродных атомов – олигомеризации и алкилирования [11].

Алюмосиликаты могут быть предпочтительнее цеолитов в этих процессах, поскольку они содержат более крупные мезопоры, которые облегчают массообмен, а концентрация и сила кислотных центров изначально ниже, чем у цеолитов, что может быть полезно для ограничения глубины крекинга [12, 13]. В частности, относительно небольшое количество кислотных центров может снижать глубину крекинга, повышая выход ценных продуктов, например, углеводородов дизельной фракции в СФТ.

Использование аморфных алюмосиликатов в качестве кислотных катализаторов началось в 1940-х годах [12, 13]. С того времени и по сей день кислотность этого материала вызывает у исследователей большой интерес и много вопросов. Формально состав этих материалов можно записать как комбинацию оксида кремния (SiO_2), оксида алюминия (Al_2O_3) и воды (H_2O). Однако аморфная природа оксидных компонентов, в отличие от кристаллической структуры цеолитов, затрудняет идентификацию структуры алюмосиликатов. Поэтому к 1960-м годам катализаторы на основе цеолитов стали преобладающими в нефтеперерабатывающей промышленности [14]. Однако в конце прошлого столетия интерес к аморфным алюмосиликатам возобновился [15-17], поскольку они обладают более мягкой кислотностью, чем цеолиты, что повышает селективность, например, по средним дистиллятам при гидрокрекинге. Кроме того, кислотные центры алюмосиликатов доступны крупным молекулам, поскольку нет ограничений, связанных с размерами пор цеолитов.

Однако контроль кислотных свойств аморфных алюмосиликатов затруднен отсутствием понимания природы брэнстедовской кислотности и неоднородным составом. Кислотность алюмосиликатов зависит от способа приготовления и соотношения Si/Al [15, 16]. В работе [15] на ИК спектрах наблюдали узкую полосу $3740\text{-}3745\text{ см}^{-1}$, обычно отнесенную к поверхностным силанольным группам.

В работе [18] предполагается, что концевые силанольные группы с повышенной кислотностью представляют собой преобладающие кислотные центры Бренстеда в нецеолитных материалах на основе комбинаций оксидов кремния и алюминия, которые авторы квалифицировали как «открытый мост», закрывающийся только в присутствии молекулы реагента, в отличие от цеолитов, где он постоянно закрыт. Последующие работы подтвердили, что активные центры аморфных алюмосиликатов действительно представляют собой мостиковые центры Бренстеда [19, 20].

В работах [15, 21], также обнаружены мостиковые группы Si-OH-Al , аналогичные цеолитным. Кроме того, авторы выделили так называемые псевдомостиковые центры, в которых силанольные группы находятся в электростатическом взаимодействии с атомами Al или Si , но не связаны с ними ковалентно, как в цеолитах. Показано, что такие группы способны к переносу протона благодаря стабилизации силанольных частиц за счет образования дополнительных связей O-Al и O-Si . Показана также промотирующая роль молекул воды, адсорбированных на атомах Al , которые действуют как источник протонов, обладая собственной кислотностью и способствуя кислотности соседних силанольных групп.

Таким образом, можно предположить, что основное отличие между кислотными центрами аморфных алюмосиликатов и цеолитов определяется плотностью центров Si-(OH)-Al . Следовательно, можно ожидать, что активность катализаторов СФТ на основе аморфного алюмосиликата во вторичных превращениях углеводородов – крекинге и изомеризации – будет ниже, чем в случае катализаторов на основе цеолитов. В работе [22] показано, что содержание изопарафинов в углеводородах, полученных в присутствии катализатора 3% Ru/ASA (где ASA – аморфный алюмосиликат), не превышает 4%.

Следует также отметить активность катализаторов на основе аморфных алюмосиликатов в реакциях олигомеризации, поскольку они могут протекать в условиях СФТ и приводить к отклонениям в молекулярно-массовом распределении [11]. Так, в работе [23] продемонстрирована высокая активность и стабильность катализатора 4% $\text{Ni}/\text{Siral-30}$ (Siral-30 коммерческий алюмосиликат производства Sasol) в олигомеризации этилена в углеводородах C_{10+} при $200\text{ }^\circ\text{C}$ и 1 МПа, а в работе [24] показана активность катализатора Al-MTS , представляющего собой аморфный алюмосиликат, в жидкофазной олигомеризации гексена-1 при $200\text{ }^\circ\text{C}$ и 5 МПа с образованием углеводородов, содержащих 33% фракции $\text{C}_{19}\text{-C}_{30}$. Олигомеризацию биогаза с высоким содержанием олефинов для получения химических веществ и чистых моторных топлив изучали в [25]. Синтез проводили при $280\text{ }^\circ\text{C}$ и 4 МПа в присутствии катализатора Ni/ASA (ASA – аморфный алюмосиликат). В результате были получены углеводороды бензинового ряда, содержащие 90% изомеров. Полученный результат авторы объясняют совместным протеканием реакций олигомеризации олефинов с разным количеством ато-

мов углерода («гетероолигомеризации»), каталитического крекинга образующихся более тяжелых олигомеров, гидрирования и ароматизации, доля которых определялась соотношением кислотных и металлических центров.

Несмотря на популярность аморфного алюмосиликата как катализатора во многих процессах химической и нефтехимической промышленности [12], работы, посвященные активности в СФТ катализаторов на основе алюмосиликатов, в научной литературе практически отсутствуют, по крайней мере, в последние 20 лет. Можно только отметить работу [26], посвященную исследованию Co катализатора на основе материала ZIF-67 в СФТ. Для этого были приготовлены носители с разным соотношением Si/Al, полученные добавлением Al в виде нитрата к тетраэтилортосиликату в процессе синтеза металл-органического каркаса. Было исследовано влияние соотношения Si/Al на взаимодействие металл-носитель, кислотность и показатели СФТ. На основании полученных результатов авторы делают вывод, что увеличение доли Si способствует повышению селективности образования изопарафинов и олефинов за счет увеличения числа кислотных центров.

Таким образом, целью настоящей работы являлось определение принципиальной возможности использования Co катализаторов на основе коммерчески доступного алюмосиликата Siral-40 в СФТ, в том числе для получения нетрадиционных для этого процесса продуктов. Количество кислотных центров на поверхности алюмосиликатов изменяли, варьируя температуру прокалывания исходного порошка Siral-40.

Методика эксперимента

Для приготовления носителей и катализаторов использовали порошок Siral-40 (Sasol), содержащий 40% Al_2O_3 , «как есть» и прокаленный при 550, 700, 900, 1100 и 1300 °С. Носители для Co катализаторов на их основе были получены экструзией пасты, содержащей 20 мас.% терморасширенного графита, 30 мас.% Siral-40, 50 мас.% бемита Disperal P2 (Sasol) и жидкой фазы, содержащей дистиллированную воду, пептизатор HNO_3 и пластификатор триэтиленгликоль (ТЭГ), через фильеру диаметром 1,5 мм. Экструдаты выдерживали на воздухе 2 ч и подвергали термической обработке на воздухе, повышая температуру с комнатной до 400 °С со скоростью 1 °С/мин и выдерживая при 400 °С 3 ч. Затем экструдаты измельчали на гранулы длиной 1,5-2 мм с сохранением цилиндрической формы. На полученные гранулы наносили 20 мас.% Co из 75% водного раствора его нитрата

в две стадии. После каждой стадии гранулы прокалывали в токе воздуха при 250 °С в течение 1 ч. Цифры в названии катализаторов соответствуют температуре обработки исходных порошков Siral-40.

Микрофотографии были получены методом сканирующей электронной микроскопии с помощью прибора TESCAN VEGA 3 SEM (TESCAN, Чехия).

Дифракционный анализ проводили на порошковом дифрактометре Stoe Stadi P (STOE Cie GmbH, Германия) при комнатной температуре с применением фильтра $CuK\alpha$, монохроматора на вторичном пучке и точечного сцинтилляционного детектора.

ИК спектры поглощения образцов, спрессованных в таблетки с 95% KBr, регистрировали при комнатной температуре без предварительного термовакuumирования на микроскопе Hyperion Фурье-спектрометра Bruker Vertex80v в диапазоне 800-6000 cm^{-1} с шагом 2 cm^{-1} .

Объем пор носителей и катализаторов был охарактеризован по низкотемпературной сорбции азота на приборе NOVWin (Quantachrome Instruments, США) и влагоемкости (ГОСТ 24160-2014). Для определения влагоемкости гранулы носителя или катализатора высушивали на воздухе при 110 °С в течение 4 ч, охлаждали до комнатной температуры в эксикаторе с хлористым кальцием, взвешивали и заливали избытком дистиллированной воды, выдерживая до прекращения выделения пузырьков газа. Жидкость сливали, остатки воды стряхивали на фильтровальную бумагу, а влажные гранулы взвешивали. По разнице в массе гранул до погружения в воду и после определяли массу поглощенной воды, а влагоемкость (cm^3/g) рассчитывали, исходя из плотности воды 0,9971 g/cm^3 .

СФТ проводили в режиме пуск-остановка при выдерживании при каждом условии в течение 6 ч. В стальной реактор с внутренним диаметром 10 мм загружали 7 мл катализатора. Перед синтезом все катализаторы восстанавливали в токе водорода при 3000 $ч^{-1}$, 0,1 МПа и 400 °С в течение 1 ч. Обработку в токе синтез-газа с соотношением $H_2:CO = 2$ (мольн.), содержащего 5 об.% N_2 в качестве внутреннего стандарта, проводили при 1 МПа и 500 $ч^{-1}$, повышая температуру со 170 до 210 °С с шагом 5 °С каждые 6 ч синтеза. Затем повышали давление с 1 до 3,5 МПа с шагом 0,5 МПа/6 ч и выдерживали в течение 4 дней, отслеживая состав углеводородов C_{5+} . Суммарная продолжительность тестирования каждого катализатора составляла не менее 84 ч. Продукты синтеза проходили через

обогреваемый кран (120 °С), вода и жидкие и твердые углеводороды конденсировались в приемнике при комнатной температуре, а газ подавался в хроматограф на анализ.

Исходный синтез-газ и газообразные продукты анализировали газо-адсорбционной хроматографией на приборе Кристаллюкс-4000М (НПФ Мета-хром, Россия). Колонку с молекулярными ситами 5А (3 м × 3 мм) использовали для определения CO и CH₄, а с NayeSep (3 м × 3 мм) – CO₂ и углеводородов C₂–C₄. Детектор – катарометр, газ-носитель – гелий (20 мл/мин). Режим – температурно-программированный (60-200 °С, скорость нагрева – 10 °С/мин). Углеводороды C₅–C₂₉ анализировали газо-жидкостной хроматографией на приборе Кристаллюкс-4000М (НПФ Мета-хром, Россия). Для этого использовали капиллярную колонку длиной 50 м с фазой DB-Petro. Детектор – ПИД, газ-носитель – гелий (30 мл/мин). Режим – температурно-программированный (50-270 °С, скорость нагрева – 4 °С/мин). Углеводороды C₅₊ с

высоким содержанием высокомолекулярных соединений анализировали методом имитированной дистилляции в соответствии с ASTM D 2887 на хроматографе Кристаллюкс-4000М (НПФ Мета-хром, Россия). Для этого использовали капиллярную колонку 10 м × 0,53 мм × 2,65 мкм с фазой DB-Petro. Детектор – ПИД, газ-носитель – гелий (50 мл/мин). Режим – температурно-программированный (35-375 °С, скорость нагрева – 20 °С/мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены микрофотографии частиц порошка исходного Siral-40 и катализатора на его основе. Видно, что исходный порошок алюмосиликата представляет собой глобулы диаметром 4-20 мкм из частиц размером 1-2 мкм в аморфной связке (рис. 1а). Формование привело к тому, что глобулы алюмосиликата большей частью разрушились, однако некоторые из них сохранили исходную форму (рис. 1б). Нанесенный кобальт придает поверхности гранулы муаровый эффект.

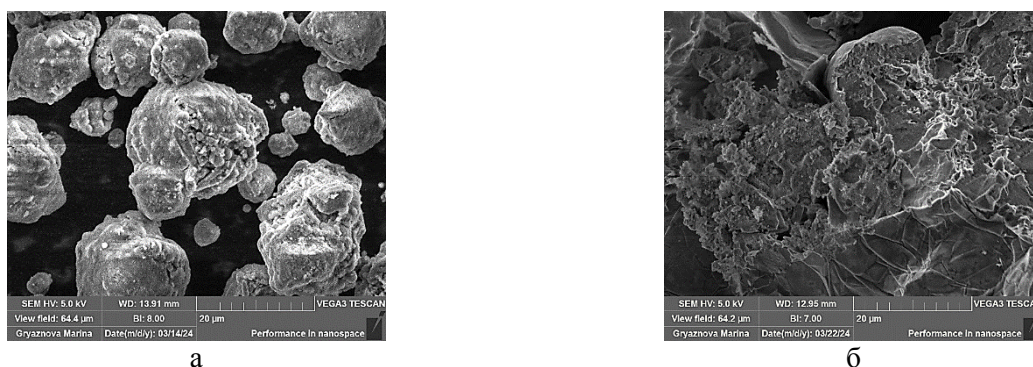


Рис. 1. Электронная микроскопия исходного порошка Siral-40 (а) и поверхности гранулы катализатора на его основе (б)
Fig. 1. SEM image of initial Siral-40 powder (a) and granule of catalyst based on it (б)

Дифрактограммы порошка Siral-40, прокаленного при различных температурах, приведены на рис. 2. Видно, что непрокаленный порошок содержит фазы бемита и SiO₂. Бемит уже при 550 °С превращается в Al₂O₃, а кардинальное изменение состава поверхности, вызванное образованием муллита, происходит только при 1300 °С. Также методом рентгеновской дифракции были исследованы гранулы готовых катализаторов. Определение области когерентного рассеивания (ОКР) показало, что изменение поверхности алюмосиликата при прокаливании не отразилось на размере частиц Со: он составлял ~10 нм во всех случаях.

На рис. 3 приведены обзорные ИК спектры поглощения исследованных образцов. Область 3200-3800 см⁻¹ соответствует колебаниям гидроксильных групп различных типов [27], область 800-

1100 см⁻¹ – изменениям структуры каркаса алюмосиликата [28]. Полоса в районе 1640 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям адсорбированной воды [15].

На рис. 3 (врезка) приведены ИК спектры области колебания ОН-групп, зарегистрированные в присутствии исследованных образцов. Широкая полоса в области 2600-3700 см⁻¹ с максимумом 3440 см⁻¹, наблюдаемая в присутствии всех образцов кроме 1300, возникает из-за валентных колебаний адсорбированных молекул воды [29] и маскирует колебания гидроксильных групп. Тем не менее, в присутствии образцов, предварительно прокаленных при 700 и 900 °С, заметны полосы при 3745 см⁻¹, обусловленные колебаниями SiOH групп. Стоит отметить, что согласно данным производителя [30] Siral-40, прокаленный при 700 и

900 °С, характеризуется наибольшей Бренstedовской кислотностью. Кроме того, авторы [29] соотносят полосу при 3440 см⁻¹ с гидроксильными группами, расположенными на поверхности между слоями нейтрального каолинита (глинистый минерал из группы водных силикатов алюминия).

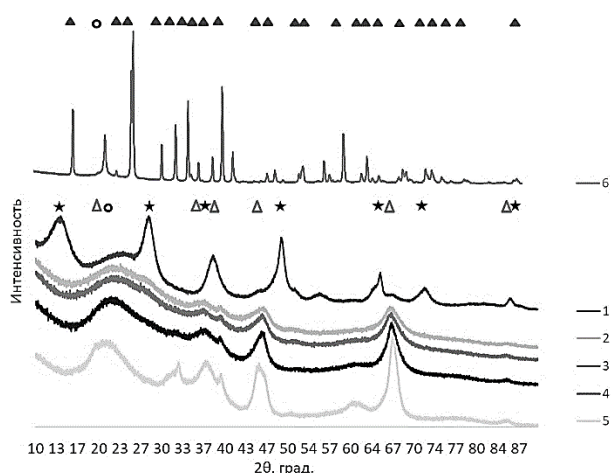


Рис. 2. Дифрактограммы порошков Siral-40, исходного и прокаленного при разных температурах (1 – исходный, 2 – 550 °С, 3 – 700 °С, 4 – 900 °С, 5 – 110 °С, 6 – 1300 °С): ★ – бемит, ○ – SiO₂, △ – Al₂O₃, ▲ – муллит

Fig. 2. XRD patterns of Siral-40 powders, initial or pretreated at different temperatures (1 – initial, 2 – 550 °С, 3 – 700 °С, 4 – 900 °С, 5 – 110 °С, 6 – 1300 °С): ★ – boehmite, ○ – SiO₂, △ – Al₂O₃, ▲ – mullite

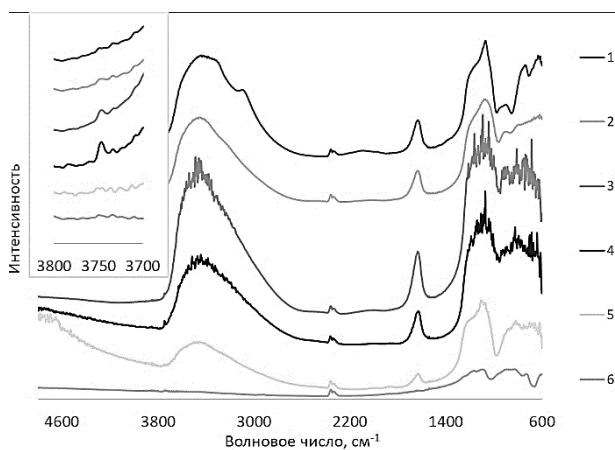


Рис. 3. ИК спектры порошков Siral-40, исходного и прокаленного при разных температурах (1 – исходный, 2 – 550 °С, 3 – 700 °С, 4 – 900 °С, 5 – 110 °С, 6 – 1300 °С)

Fig. 3. IR spectra of Siral-40 powders, initial or pretreated at different temperatures (1 – initial, 2 – 550 °С, 3 – 700 °С, 4 – 900 °С, 5 – 110 °С, 6 – 1300 °С)

В табл. 1 приведены данные порометрии исходных порошков Siral-40, носителей и катализаторов на их основе. Из приведенных данных видно, что удельная поверхность исходного порошка алюмосиликата и носителей на его основе

снижается при повышении температуры прокаливания. Удельная поверхность катализаторов снижается только при температурах обработки выше 700 °С. При этом средний диаметр пор исходного порошка увеличивается. Средний диаметр пор носителя и катализатора достигает наибольшего значения при прокаливании при 900 °С, снижаясь почти в 2 раза при повышении температуры обработки исходного алюмосиликата до 1300 °С. Интересно отметить, что данные по объему пор носителя, полученные методом низкотемпературной сорбции азота, свидетельствуют о преобладании цилиндрических пор. Объем микропор, рассчитанный по модели SF, значителен только для исходных порошков, причем при повышении температуры их обработки он снижается практически до 0. Объем транспортных пор носителей и катализаторов, определенный по влагоемкости, заметно снижается только в случаях использования порошков алюмосиликата, прокаленных выше 900 °С. Таким образом, повышение температуры прокаливания исходного порошка Siral-40 приводит к снижению удельной поверхности и объема пор катализаторов на его основе, причем наибольшее влияние оказывают температуры выше 900 °С.

В СФТ были протестированы все катализаторы, кроме FTSS-1300, поскольку по данным ИК-спектроскопии, кислотные центры на поверхности исходного Siral-40, прокаленного при 1300 °С, отсутствовали (рис. 3). Все остальные катализаторы этой серии были активны в СФТ. Данные, приведенные в табл. 2, получены при конверсии СО равной 50-60%. Сравнение полученных результатов показывает, что наибольшее различие в выходе углеводородов C₅₊ и селективности их образовании наблюдается в синтезе при 1 МПа: эти показатели изменяются в диапазоне 63-82 г/м³ и 61-73% соответственно, причем минимальные цифры характеризуют катализатор на основе Siral-40, прокаленный при 700 °С. Повышение давления способствует увеличению и выхода, и селективности, однако наибольшие показатели получены при 2 МПа.

Увеличение температуры прокаливания Siral-40 в целом способствует повышению выхода углеводородов C₅₊, однако при повышении давления синтеза эта тенденция не так ярко выражена (табл. 2). Следует отметить, что в присутствии катализатора FTSS-1300, характеризующегося наиболее низкими удельной поверхностью и суммарным объемом пор (табл. 1), выход этих продуктов снизился, причем наиболее заметно при повышении давления.

Таблица 1

Структурные характеристики исходных порошков Siral-40, носителей и катализаторов на их основе
Table 1. Structural characteristics of initial Siral-40 powders, supports and catalysts based on them

Образец	Сорбция азота					Влагоемкость, см ³ /г
	Суд, м ² /г	Объем пор по N ₂ , см ³ /г	Объем пор по ВН, см ³ /г	Объем микропор по SF, см ³ /г	Диаметр пор, А	
FTSS						
порошок	510	1,008	1,004	0,237	79	—
носитель	309	0,509	0,508	0,088	66	0,831
катализатор	205	0,307	0,284	0,061	60	0,679
FTSS-550 °С						
порошок	478	1,071	1,109	0,209	90	—
носитель	289	0,505	0,496	0,083	70	0,903
катализатор	211	0,336	0,317	0,093	64	0,61
FTSS-700 °С						
порошок	416	1,051	1,115	0,18	101	—
носитель	303	0,557	0,558	0,129	74	0,917
катализатор	207	0,346	0,328	0,061	67	0,63
FTSS-900 °С						
порошок	281	0,895	0,972	0,124	127	—
носитель	249	0,496	0,502	0,106	80	0,907
катализатор	181	0,322	0,308	0,054	71	0,587
FTSS-1100 °С						
порошок	99	0,375	0,412	0,029	152	—
носитель	189	0,317	0,318	0,08	67	0,733
катализатор	121	0,176	0,16	0,054	58	0,455
FTSS-1300 °С						
порошок	7	0,264	0,254	0,0026	149	—
носитель	180	0,22	0,201	0,073	49	0,576
катализатор	110	0,162	0,096	0,048	42	0,477

Таблица 2

Показатели СФТ, полученные в присутствии катализаторов на основе Siral-40, прокаленного при различных температурах (скорость газа = 500 ч⁻¹, температура = 200–210 °С)Table 2. FTS catalytic characteristics, obtained in the presence of catalysts based on Siral-40 pretreated at different temperatures (GHSV 500 h⁻¹, 200–210 °С)

Катализатор	FTSS	FTSS-550	FTSS-700	FTSS-900	FTSS-1100
1	2	3	4	5	6
P = 1 МПа					
Выход C ₅₊ , г/м ³	72	66	63	67	69
Селективность C ₅₊ , %	73	61	61	63	69
[C _n H _{2n+2}], мас.%	—	—	—	—	—
[150-360 °С]*, мас.%	—	—	—	—	—
[300-490 °С]**, мас.%	—	—	—	—	—
P = 2 МПа					
Выход C ₅₊ , г/м ³	69	82	81	88	88
Селективность C ₅₊ , %	68	68	68	72	67
[C _n H _{2n+2}], мас.%	92	87	84	87	89
[150-360 °С], мас.%	69	61	60	59	63
[300-490 °С], мас.%	27	34	30	32	34
P = 3 МПа					
Выход C ₅₊ , г/м ³	67	79	79	80	88
Селективность C ₅₊ , %	70	70	70	73	66
[C _n H _{2n+2}], мас.%	90	90	89	88	89
[150-360 °С], мас.%	64	60	63	62	59
[300-490 °С], мас.%	32	32	35	34	30

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6
Выход C_{5+} , г/м ³	68	69	68	70	72
Селективность C_{5+} , %	67	68	69	71	70
$[C_nH_{2n+2}]$, мас. %	85	87	88	85	88
[150-360 °С], мас. %	57	58	59	66	60
[300-490 °С], мас. %	32	31	35	28	27

Примечания: * — дизельная фракция;

** — масляная фракция.

Notes: * — diesel fraction;

** — base oil fraction.

Селективность образования этих продуктов мало зависит как от самого прокаливания, так и от его температуры вплоть до 900 °С, тогда как ее дальнейшее увеличение приводит к снижению этого показателя, причем такое влияние температуры обработки Siral-40 становится менее выраженным при повышении давления (табл. 2). Вероятно, это объясняется снижением удельной поверхности и объема пор катализатора на основе алюмосиликата, прокаленного при 1100 °С (табл. 1).

Состав углеводородов C_{5+} в большей степени зависит от свойств порошка Siral-40, чем каталитические показатели. Эти продукты, образовавшиеся при давлении ниже 2 МПа, были жидкими, поэтому не подвергались анализу имитированной дистилляцией. Согласно результатам анализа углеводородов C_5-C_{29} , проведенного по методике, описанной выше, они содержали 4-10 мас.% олефинов, 6-7 мас.% изопарафинов и 84-88 мас.% *n*-парафинов. Причем наибольшее количество олефинов образовалось в присутствии FTSS на основе непрокаленного Siral-40, вероятно, благодаря отличию в химическом составе и структуре кислотных центров (рис. 2 и 3).

Состав углеводородов C_{5+} , обогащенных высокомолекулярными компонентами, изменялся при варьировании условий синтеза и температуры обработки порошка алюмосиликата (табл. 2). В наибольшей степени отличался состав продуктов, полученных в присутствии катализатора FTSS на основе непрокаленного Siral-40: в этом случае повышение давления СФТ с 2 до 3,5 МПа способствовало снижению содержания *n*-парафинов с 92 до 85 мас.% и дизельной фракции с 69 до 64 мас.%, причем наибольший выход масляной фракции, выкипающей в диапазоне 300-490 °С, был получен при 3 Мпа – 32 мас.%.

В присутствии катализаторов на основе прокаленного Siral-40 влияние температуры предварительной обработки на состав углеводородов C_{5+} зависело от давления СФТ (табл. 2). Так, при 2 МПа

содержание *n*-парафинов было наименьшим в присутствии FTSS-700 (84 мас.%) и только в этом случае увеличивалось при повышении давления (до 89 мас.%). В остальных случаях этот показатель практически не изменялся при повышении ни давления, ни температуры обработки Siral-40. Вероятно, это объясняется наибольшим размером пор и наибольшим количеством кислотных центров, активных во вторичных превращениях углеводородов, на поверхности катализатора FTSS-700 (рис. 3).

Содержание дизельной фракции в углеводородах C_{5+} , полученных при 2 МПа, мало зависело от температуры обработки алюмосиликата, составляя 60–61 мас.% (табл. 2). Однако повышение давления до 3 МПа способствовало появлению максимума (63 мас.%) в присутствии FTSS-700. При использовании FTSS-1100 величина максимума снижалась до 57 мас.%. При повышении давления до 3,5 МПа этот максимум сместился к FTSS-900, который снизился до 56 мас.% в присутствии FTSS-1100. Вероятно, это объясняется снижением количества кислотных центров на поверхности катализаторов при повышении температуры прокаливания Siral-40 выше 900 °С (рис. 3).

Содержание масляной фракции в углеводородах C_{5+} , полученных при 2 МПа, было наименьшим в присутствии FTSS-900 – 28 мас.% (табл. 2). Однако повышение давления до 3 МПа способствовало появлению максимума (34 мас.%) в присутствии FTSS-700. При повышении давления до 3,5 МПа этот максимум снизился до 32%, но соответствовал также FTSS-700, причем в этих условиях повышение температуры прокаливания Siral-40 до 1100 °С привело к снижению содержания этой фракции до 24 мас.%. Вероятно, это также можно объяснить уменьшением числа кислотных центров на поверхности порошка алюмосиликата, прокаленного при 1100 °С (рис. 3), и уменьшением объема пор катализатора на его основе.

Таким образом, управляя пористой системой и количеством кислотных центров Siral-40, ва-

рвируя температуру его обработки, можно изменять состав углеводородов C₅₊, образующихся в присутствии катализатора на его основе из CO и H₂.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты подтверждают возможность использования Co катализаторов на основе коммерчески доступного алюмосиликата Siral-40 в СФТ. Показано, что с помощью таких катализаторов возможно получение углеводородов с молекулярным весом, промежуточным между типичным для высокомолекулярных углеводородов, образующихся в классическом СФТ в присутствии Co-оксидных катализаторов, и типичным для синтетической нефти, образующейся в присутствии Co-цеолитных катализаторов.

Состав продуктов СФТ можно регулировать с помощью температуры предварительной обработки исходного алюмосиликата, поскольку в работе установлена зависимость от этого параметра пористой системы и количества кислотных центров. При этом суммарный объем пор (рассчитанный как объем, полученный по сорбции азота, + влагоемкость) снижается в ряду FTSS-550 (0,946 г/см³) = FTSS-700 (0,976 г/см³) = FTSS-900 (0,909 г/см³) > FTSS-1100 (0,631 г/см³) = FTSS-1300 (0,639 г/см³), а наибольшим количеством кислотных центров характеризуются катализаторы на основе Siral-40, прокаленного при 700 и 900 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cheng K., Kang J., King D.L., Subramanian V., Zhou C., Zhang Q., Wang Y. Chapter Three - Advances in Catalysis for Syngas Conversion to Hydrocarbons. *Adv. Catal.* 2017. V. 60. P. 125-208. DOI: 10.1016/bs.acat.2017.09.003.
2. Alsudani F.T., Saeed A.N., Ali N.S., Majdi H.S., Salih H.G., Albayati T.M., Saady N.M.C., Shakor Z.M. Fisher-Tropsch Synthesis for Conversion of Methane into Liquid Hydrocarbons through Gas-to-Liquids (GTL) Process: A Review. *Methane*. 2023. V. 2. P. 24–43. DOI: 10.3390/methane2010002.
3. Carrillo J. C., Shen H., Momin F., Kral O., Schnieder H., Kühn S. GTL synthetic paraffin oil shows low liver and tissue retention compared to mineral oil. *Food Chem. Toxicol.* 2022. V. 159. P. 112701. DOI: 10.1016/j.fct.2021.112701.
4. Brown D.M., Lyon D., Saunders D.M.V., Hughes C.B., Wheeler J.R., Shen H., Whale G. Biodegradability assessment of complex, hydrophobic substances: Insights from gas-to-liquid (GTL) fuel and solvent testing. *Sci. Total Environ.* 2020. V. 727. P. 138528. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138528.
5. Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю. Четыре поколения технологии получения синтетического жидкого топлива на основе синтеза Фишера–Тропша. Исторический обзор. *Катализ в промышленности*. 2015. Т. 15. № 5. С. 23–45. DOI: 10.18412/1816-0387-2015-5-23-45.

В присутствии катализаторов на основе синтетического алюмосиликата Siral-40, легко доступного на рынке, можно получать углеводороды C₅₊, содержащие до 65 мас.% компонентов дизельной фракции, выкипающей в диапазоне 150-360 °С, и/или до 35 мас.% масляной фракции, выкипающей в диапазоне 300-490 °С.

Таким образом, эти результаты доказывают, что синтетические алюмосиликаты являются перспективным компонентом для новых катализаторов синтеза Фишера–Тропша, позволяющих получать широкую линейку продуктов без применения в технологической цепочке стадии глубокой гидропереработки.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Экспериментальная работа выполнена при инструментальной поддержке Центра коллективного пользования "Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов" ФГБНУ ТИСНУМ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was performed using the Shared Research Facilities 'Research of Nanostructured, Carbon and Superhard Materials' FSBI TISNCM.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Cheng K., Kang J., King D.L., Subramanian V., Zhou C., Zhang Q., Wang Y. Chapter Three - Advances in Catalysis for Syngas Conversion to Hydrocarbons. *Adv. Catal.* 2017. V. 60. P. 125-208. DOI: 10.1016/bs.acat.2017.09.003.
2. Alsudani F.T., Saeed A.N., Ali N.S., Majdi H.S., Salih H.G., Albayati T.M., Saady N.M.C., Shakor Z.M. Fisher-Tropsch Synthesis for Conversion of Methane into Liquid Hydrocarbons through Gas-to-Liquids (GTL) Process: A Review. *Methane*. 2023. V. 2. P. 24–43. DOI: 10.3390/methane2010002.
3. Carrillo J. C., Shen H., Momin F., Kral O., Schnieder H., Kühn S. GTL synthetic paraffin oil shows low liver and tissue retention compared to mineral oil. *Food Chem. Toxicol.* 2022. V. 159. P. 112701. DOI: 10.1016/j.fct.2021.112701.
4. Brown D.M., Lyon D., Saunders D.M.V., Hughes C.B., Wheeler J.R., Shen H., Whale G. Biodegradability assessment of complex, hydrophobic substances: Insights from gas-to-liquid (GTL) fuel and solvent testing. *Sci. Total Environ.* 2020. V. 727. P. 138528. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138528.
5. Mordkovich V., Sineva L., Kulchakovskaya E., Asalievа E. Four Generations of Technology for Production of Synthetic Liquid Fuel Based on Fischer – Tropsch Synthesis. Historical Overview. *Kataliz Promyshl.* 2015. V. 15. N 5. P. 23–45 (in Russian). DOI: 10.18412/1816-0387-2015-5-23-45.

6. Яковенко Р.Е., Бакун В.Г., Сулима С.И., Нарочный Г.Б., Митченко С.А., Зубков И.Н., Савостьянов А.П. Кобальтовые нанесенные и полифункциональные гибридные катализаторы селективного синтеза Фишера – Тропша (обзор). *Катализ в промышл.* 2022. Т. 22. № 3. С. 5-20. DOI: 10.18412/1816-0387-2022-3-5-20.
7. Горшков А.С., Синева Л.В., Грязнов К.О., Митберг Э.Б., Мордкович В.З. Особенности дезактивации бифункционального кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша при длительных ресурсных испытаниях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 65-70. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.2y.
8. Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Роль цеолита в синтезе Фишера–Тропша на кобальт-цеолитных катализаторах. *Усп. химии.* 2015. Т. 84. С. 1176–1189. DOI: 10.1070/RCR4464.
9. Асалиева Е.Ю., Синева Л.В., Мордкович В.З. Кобальт-цеолитные катализаторы синтеза Фишера–Тропша, содержащие металлический алюминий различных типов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 44-51. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.12y.
10. Яковенко Р.Е., Бакун В.Г., Зубков И.Н., Папета О.П., Салиев А.Н., Аглиуллин М.Р., Савостьянов А.П. Синтез Фишера–Тропша на бифункциональных кобальтовых катализаторах с использованием иерархического цеолита HBeta. *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63. № 4. С. 470-483. DOI: 10.31857/S045388112204013X.
11. Смирнова В.Э., Асалиева Е.Ю., Синева Л.В., Мордкович В.З. Особенности молекулярно-массового распределения продуктов синтеза Фишера–Тропша, полученных в присутствии Со-цеолитных катализаторов и их возможное применение для получения узких фракций углеводородов. *Современ. молекуляр. сита.* 2023. Т. 5. № 1. С. 47-56. DOI: 10.53392/27130304_2023_5_1_47.
12. Hattori H. Solid Acid Catalysts: Roles in Chemical Industries and New Concepts. *Top. Catal.* 2010. V. 53. P. 432–438. DOI: 10.1007/s11244-010-9469-9.
13. Busca G. Silica-alumina catalytic materials: A critical review. *Catal. Today.* 2020. V. 357. P. 621-629. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.05.011.
14. Vermeiren W., Gilson J.P. Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. *Top. Catal.* 2009. V. 52. P. 1131–1161. DOI: 10.1007/s11244-009-9271-8.
15. Crépeau G., Montouillout V., Vimont A., Marley L., Cseri T., Maugé F. Nature, Structure and Strength of the Acidic Sites of Amorphous Silica Alumina: An IR and NMR Study. *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. N 31. P. 15172-15185. DOI: 10.1021/jp062252d.
16. Hensen E.J.M., Poduval D.G., Magusin P.C.M.M., Coumans A.E., van Veen J.A.R. Formation of acid sites in amorphous silica-alumina. *J. Catal.* 2010. V. 269. N 1. P. 201-218. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.11.008.
17. Leydier F., Chizallet C., Chaumonnot A., Digne M., Soyer E., Quoineaud A.-A., Costa D., Raybaud P. Brønsted acidity of amorphous silica–alumina: The molecular rules of proton transfer. *J. Catal.* 2011. V. 284. N 2. P. 215-229. DOI: 10.1016/j.jcat.2011.08.015.
18. Bevilacqua M., Montanari T., Finocchio E., Busca G. Are the active sites of protonic zeolites generated by the cavities? *Catal. Today.* 2006. V. 116. N 2. P. 132-142. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.01.024.
19. Wang Z., Chen K., Jiang Y., Trébosc J., Yang W., Amoureux J.-P., Hung I., Gan Z., Baiker A., Lafon O., Huang J. Revealing Brønsted acidic bridging SiOHAl groups on amorphous silica-alumina by ultra-high field solid-state NMR. *J. Phys. Chem. Lett.* 2021. V. 12. N 47. P. 11563-11572. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.1c02975.
6. Yakovenko R.E., Bakun V.G., Sulima S.I., Narochnyi G.B., Mitchenko S.A., Zubkov I.N., Savost'yanov A.P. Supported and polyfunctional hybrid cobalt catalysts for selective Fischer–Tropsch synthesis (A review). *Kataliz Promyshl.* 2022. V. 22. N 3. P. 5-20 (in Russian). DOI: 10.18412/1816-0387-2022-3-5-20.
7. Gorshkov A.S., Sineva L.V., Gryaznov K.O., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. Deactivation behaviour of bifunctional cobalt Fischer–Tropsch catalyst in long-run test. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 65-70. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.2y.
8. Sineva L.V., Asalieva E.Yu., Mordkovich V.Z. The role of zeolite in the Fischer–Tropsch synthesis over cobalt–zeolite catalysts. *Usp. Khim.* 2015. V. 84. N 11. P. 1176–1189 (in Russian). DOI: 10.1070/RCR4464.
9. Asalieva E.Yu., Sineva L.V., Mordkovich V.Z. Cobalt-zeolite Fischer–Tropsch catalysts with different types of aluminum metal powder. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 44-51. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.12y.
10. Yakovenko R.E., Bakun V.G., Zubkov I.N., Papeta O.P., Saliev A.N., Agliullin M.R., Savost'yanov A.P. Fischer–Tropsch synthesis on bifunctional cobalt catalyst with the use of hierarchical zeolite HBeta. *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. N 4. P. 399-411. DOI: 10.1134/S0023158422040139.
11. Smirnova V.E., Asalieva E.Y., Sineva L.V., Mordkovich V.Z. Molecular Weight Distribution of Hydrocarbons Produced by Fischer–Tropsch Synthesis over Co/Zeolite Catalysts and the Feasibility of These Catalysts for Production of C18–C40 Hydrocarbons. *Petrol. Chem.* 2023. V. 63. N 2. P. 191–200. DOI: 10.1134/S0965544123020159.
12. Hattori H. Solid Acid Catalysts: Roles in Chemical Industries and New Concepts. *Top. Catal.* 2010. V. 53. P. 432–438. DOI: 10.1007/s11244-010-9469-9.
13. Busca G. Silica-alumina catalytic materials: A critical review. *Catal. Today.* 2020. V. 357. P. 621-629. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.05.011.
14. Vermeiren W., Gilson J.P. Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. *Top. Catal.* 2009. V. 52. P. 1131–1161. DOI: 10.1007/s11244-009-9271-8.
15. Crépeau G., Montouillout V., Vimont A., Marley L., Cseri T., Maugé F. Nature, Structure and Strength of the Acidic Sites of Amorphous Silica Alumina: An IR and NMR Study. *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. N 31. P. 15172-15185. DOI: 10.1021/jp062252d.
16. Hensen E.J.M., Poduval D.G., Magusin P.C.M.M., Coumans A.E., van Veen J.A.R. Formation of acid sites in amorphous silica-alumina. *J. Catal.* 2010. V. 269. N 1. P. 201-218. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.11.008.
17. Leydier F., Chizallet C., Chaumonnot A., Digne M., Soyer E., Quoineaud A.-A., Costa D., Raybaud P. Brønsted acidity of amorphous silica–alumina: The molecular rules of proton transfer. *J. Catal.* 2011. V. 284. N 2. P. 215-229. DOI: 10.1016/j.jcat.2011.08.015.
18. Bevilacqua M., Montanari T., Finocchio E., Busca G. Are the active sites of protonic zeolites generated by the cavities? *Catal. Today.* 2006. V. 116. N 2. P. 132-142. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.01.024.
19. Wang Z., Chen K., Jiang Y., Trébosc J., Yang W., Amoureux J.-P., Hung I., Gan Z., Baiker A., Lafon O., Huang J. Revealing Brønsted acidic bridging SiOHAl groups on amorphous silica-alumina by ultra-high field solid-state NMR. *J. Phys. Chem. Lett.* 2021. V. 12. N 47. P. 11563-11572. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.1c02975.

- NMR. *J. Phys. Chem. Lett.* 2021. V. 12. N 47. P. 11563-11572. DOI: 10.1021/acs.jpclett.1c02975.
20. **Salvia W.S., Zhao T.Y., Chatterjee P., Huang W., Perras F.A.** Are the Brønsted acid sites in amorphous silica–alumina bridging? *Chem. Commun.* 2023. V. 59. N 94. P. 13962-13965. DOI: 10.1039/d3cc04237e.
 21. **Chizallet C., Raybaud P.** Acidity of Amorphous Silica–Alumina: From Coordination Promotion of Lewis Sites to Proton Transfer. *Chem. Phys. Chem.* 2010. V. 11. P. 105-108. DOI: 10.1002/cphc.200900797.
 22. **Wang Y.-J., Liu C., Wu Y.-J., Song Y.-H., Zhu M.-L., Huang J., Liu Z.-T., Liu Z.-W.** Flame-spray-pyrolysis amorphous alumina-silica for tailoring the product distribution of Fischer-Tropsch synthesis. *Catal. Today.* 2020. V. 339. P. 40-47. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.01.048.
 23. **Lee M., Yoon J.W., Kim Y., Yoon J.S., Chae H.-J., Han Y.-H., Hwang D.W.** Ni/SIRAL-30 as a heterogeneous catalyst for ethylene oligomerization. *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. V. 562. P. 87-93. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.06.004.
 24. **Van Grieken R., Escola J.M., Moreno J., Rodríguez R.** Liquid phase oligomerization of 1-hexene over different mesoporous aluminosilicates (Al-MTS, Al-MCM-41 and Al-SBA-15) and micrometer/nanometer HZSM-5 zeolites. *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. V. 305. N 2. P. 176-188. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.02.058.
 25. **Zhang Q., Wang T., Li Y., Xiao R., Vitidsant T., Reubroycharoen P., Wang C., Zhang Q., Ma L.** Olefin-rich gasoline-range hydrocarbons from oligomerization of bio-syngas over Ni/ASA catalyst. *Fuel Proc. Technol.* 2017. V. 167. P. 702-710. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.07.035.
 26. **Zhao N., Chen Y., Li X., Zhang J., Dai L., Jiang X., Liu C., Li Z.** Modulating Fischer-Tropsch synthesis performance on the $\text{Co}_3\text{O}_4@6\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts by tuning metal-support interaction and acidity. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2022. V. 47. N 35. P. 15706-15720. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.054.
 27. **Gates W.P., Klopogge J.T., Madejová J., Bergaya F.** Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals. Amsterdam: Elsevier. 2017. 604 p.
 28. **Golubeva O.Y., Alikina Y.A., Kalashnikova T.A.** Influence of hydrothermal synthesis conditions on the morphology and sorption properties of porous aluminosilicates with kaolinite and halloysite structures. *Appl. Clay Sci.* 2020. V. 199. P. 105879. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105879.
 29. **Klopogge J.T.** Spectroscopic Methods in the Study of Kaolin Minerals and Their Modifications. Switzerland: Springer. 2019. 434 p. DOI: 10.1007/978-3-030-02373-7_3.
 30. <https://chemicals.sasol.com/>.
 20. **Salvia W.S., Zhao T.Y., Chatterjee P., Huang W., Perras F.A.** Are the Brønsted acid sites in amorphous silica–alumina bridging? *Chem. Commun.* 2023. V. 59. N 94. P. 13962-13965. DOI: 10.1039/d3cc04237e.
 21. **Chizallet C., Raybaud P.** Acidity of Amorphous Silica–Alumina: From Coordination Promotion of Lewis Sites to Proton Transfer. *Chem. Phys. Chem.* 2010. V. 11. P. 105-108. DOI: 10.1002/cphc.200900797.
 22. **Wang Y.-J., Liu C., Wu Y.-J., Song Y.-H., Zhu M.-L., Huang J., Liu Z.-T., Liu Z.-W.** Flame-spray-pyrolysis amorphous alumina-silica for tailoring the product distribution of Fischer-Tropsch synthesis. *Catal. Today.* 2020. V. 339. P. 40-47. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.01.048.
 23. **Lee M., Yoon J.W., Kim Y., Yoon J.S., Chae H.-J., Han Y.-H., Hwang D.W.** Ni/SIRAL-30 as a heterogeneous catalyst for ethylene oligomerization. *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. V. 562. P. 87-93. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.06.004.
 24. **Van Grieken R., Escola J.M., Moreno J., Rodríguez R.** Liquid phase oligomerization of 1-hexene over different mesoporous aluminosilicates (Al-MTS, Al-MCM-41 and Al-SBA-15) and micrometer/nanometer HZSM-5 zeolites. *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. V. 305. N 2. P. 176-188. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.02.058.
 25. **Zhang Q., Wang T., Li Y., Xiao R., Vitidsant T., Reubroycharoen P., Wang C., Zhang Q., Ma L.** Olefin-rich gasoline-range hydrocarbons from oligomerization of bio-syngas over Ni/ASA catalyst. *Fuel Proc. Technol.* 2017. V. 167. P. 702-710. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.07.035.
 26. **Zhao N., Chen Y., Li X., Zhang J., Dai L., Jiang X., Liu C., Li Z.** Modulating Fischer-Tropsch synthesis performance on the $\text{Co}_3\text{O}_4@6\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts by tuning metal-support interaction and acidity. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2022. V. 47. N 35. P. 15706-15720. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.054.
 27. **Gates W.P., Klopogge J.T., Madejová J., Bergaya F.** Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals. Amsterdam: Elsevier. 2017. 604 p.
 28. **Golubeva O.Y., Alikina Y.A., Kalashnikova T.A.** Influence of hydrothermal synthesis conditions on the morphology and sorption properties of porous aluminosilicates with kaolinite and halloysite structures. *Appl. Clay Sci.* 2020. V. 199. P. 105879. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105879.
 29. **Klopogge J.T.** Spectroscopic Methods in the Study of Kaolin Minerals and Their Modifications. Switzerland: Springer. 2019. 434 p. DOI: 10.1007/978-3-030-02373-7_3.
 30. <https://chemicals.sasol.com/>.

Поступила в редакцию 24.04.2024

Принята к опубликованию 31.05.2024

Received 24.04.2024

Accepted 31.05.2024