

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ CO/SiO₂-Fe-ZSM-5-Al₂O₃ ДЛЯ СИНТЕЗА МОТОРНЫХ ФРАКЦИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

А.П. Савостьянов, Р.Е. Яковенко, Г.Б. Нарочный, Е.В. Непомнящих, С.А. Митченко

Александр Петрович Савостьянов, Роман Евгеньевич Яковенко *, Григорий Борисович Нарочный, Евгения Витальевна Непомнящих

Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Российская Федерация, 346428

E-mail: savostap@mail.ru, jakovenko@lenta.ru *, narochgb@bk.ru, evgenia.nepomniaschih@yandex.ru

Сергей Анатольевич Митченко

Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Российская Федерация, 346428

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, ул. Розы Люксембург, 70, Донецк, Украина, 283114

E-mail: samit_RPt@mail.ru

Изучен процесс получения моторных фракций углеводородов на бифункциональных катализаторах Co/SiO₂-Fe-ZSM-5-Al₂O₃, полученных методом смешения. Исследовано влияние способа введения железа в композитный катализатор (в виде восстановленного железа и его нитрата) на стадии формования. Катализаторы испытаны в непрерывном режиме в течение 30 ч при объемной скорости газа 1000 ч⁻¹, давлении 2 МПа и температуре 240 °С. Показано, что при введении железа в виде восстановленного порошка снижается градиент температур в слое катализатора и повышается селективность по углеводородам C₅₊ на 6 % в сравнении с образцом катализатора без добавки железа. Установлено, что введение железа в композитный катализатор в виде нитратной соли является менее эффективным способом, так как блокирует работу полимеризационных и кислотных центров бифункциональных катализаторов, способствует снижению конверсии СО и селективности по углеводородам C₅₊. Показано, что введение железа заметно меняет групповой состав и молекулярно-массовое распределение получаемых углеводородов - растет доля насыщенных углеводородов, преимущественно линейного строения, выход олефинов снижается. Полученные углеводороды C₅₊ состоят преимущественно из бензиновой и дизельной фракций. Введение железа способствует росту содержания дизельной фракции в продуктах синтеза. При введении железа в виде нитратной соли содержание дизельной фракции увеличилось в 1,2 раза в сравнении с образцом катализатора без железа.

Ключевые слова: церий, синтез Фишера-Тропша, катализатор Co/SiO₂, железный катализатор, дизельное топливо, физико-химические свойства, селективность по C₅₊

BIFUNCTIONAL CO/SiO₂-Fe-ZSM-5-Al₂O₃ CATALYSTS FOR SYNTHESIS OF HYDROCARBONS OF ENGINE FRACTIONS

A.P. Savostyanov, R.E. Yakovenko, G.B. Narochny, E.V. Nepomnyashchikh, S.A. Mitchenko

Alexander P. Savostyanov, Roman E. Yakovenko *, Grigory B. Narochny, Evgenia V. Nepomnyashchikh
South-Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov, Prosveshcheniya st., 132, Novocherkassk, 346428, Russia

E-mail: savostap@mail.ru, jakovenko@lenta.ru *, narochgb@bk.ru, evgenia.nepomniaschih@yandex.ru

Sergey A. Mitchenko

South-Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov, Prosveshcheniya st., 132, Novocherkassk, 346428, Russia

Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, Rosa Luxembourg st., 70, Donetsk, 283114, Ukraine

E-mail: samit_RPt@mail.ru

The process of obtaining motor fractions of hydrocarbons on bifunctional Co/SiO₂-Fe-ZSM-5-Al₂O₃ catalysts obtained by mixing has been studied. The effect of the method of introducing iron into a catalyst (in the form of reduced iron and its nitrate) at the molding stage is studied. The catalysts were tested in a continuous mode for 30 h at a gas volume velocity of 1000 h⁻¹, a pressure of 2 MPa and a temperature of 240 °C. It is shown that when iron is introduced in the form of a reduced powder, the temperature gradient in the catalyst bed decreases, and the selectivity for C₅₊ hydrocarbons increases by 6% in comparison with the catalyst sample without the addition of iron. It has been established that the introduction of iron into the catalyst in the form of a nitrate salt is a less effective method. It blocks the operation of polymerization and acid sites of bifunctional catalysts, contributes to a reduction in CO conversion and selectivity for C₅₊ hydrocarbons. It is shown that the introduction of iron significantly changes the group composition and molecular-mass distribution of the produced hydrocarbons - the shares of saturated hydrocarbons are increases, predominantly of a linear structure, the yield of olefins decreases. The obtained C₅₊ hydrocarbons mainly consist of gasoline and diesel fractions. The introduction of iron promotes an increase in the content of diesel fractions in synthesis products. Thus, with the introduction of iron in the form of a nitrate salt, the content of the diesel fraction increased by 1.2 times in comparison with the sample of a catalyst without iron.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis, Co/SiO₂ catalyst, iron catalyst, diesel fuel, physicochemical characteristics, selectivity to C₅₊

Для цитирования:

Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Непомнящих Е.В., Митченко С.А. Бифункциональные катализаторы Co/SiO₂-Fe-ZSM-5-Al₂O₃ для синтеза моторных фракций углеводородов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 8. С. 139–146

For citation:

Savostyanov A.P., Yakovenko R.E., Narochny G.B., Nepomnyashchikh E.V., Mitchenko S.A. Bifunctional Co/SiO₂-Fe-ZSM-5-Al₂O₃ catalysts for synthesis of hydrocarbons of engine fractions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 8. P. 139–146

ВВЕДЕНИЕ

Истощение нефтяных источников стимулирует разработку технологий, позволяющих получать экологически чистые моторные топлива из альтернативного и относительно дешевого углеродсодержащего сырья [1]. Синтез Фишера-Тропша (СФТ) является одной из таких технологий, позволяющих конвертировать синтез-газ (СО+Н₂), получаемый из различного углеродного сырья, в широкий набор углеводородов, который можно использовать для замены моторного топлива, получаемого из нефти [2]. Активными компонентами промышленных катализаторов СФТ являются кобальт или железо [2, 3]. Кобальтовые каталитические системы проявляют активность в синтезе ФТ в интервале температур 170-250 °С, в то время как железные – при более высокой температуре, в интервале 225-360 °С [4]. Состав продуктов синтеза во многом определяется природой катализатора. Основными продуктами на кобальтовых катализаторах являются *n*-алканы, преимущественно длинноцепочечные, а на железных катализаторах помимо парафинов образуются в значительных количествах олефины [5]. Синтетические углеводороды

(СУ) практически не содержат серы, азота и ароматических соединений, что обуславливает высокое качество получаемых из них моторных топлив.

Однако технология СФТ имеет ряд ограничений и недостатков, среди которых можно выделить два. Одним из них является необходимость эффективного отвода тепла из зоны реакции, поскольку реакция СФТ высокоэкзотермична. Для решения этой проблемы предложено, в частности, повышать теплопроводность зерен катализатора путем введения в его состав металлов алюминия [6, 7], меди или цинка [8].

Другим недостатком СФТ является низкая селективность процесса, который обычно дает СУ с широким молекулярно-массовым распределением, отвечающим полимеризационной модели Андерсена-Шульца-Флори (АШФ). Это ограничение делает процесс неселективным по отношению к желаемым продуктам – бензиновому (C₅-C₁₁), дизельному (C₁₂-C₂₀) и реактивному (C₈-C₁₆) топливам. Так, согласно распределению АШФ, селективность по углеводородам бензиновой и дизельной фракций не может превышать 48 и 30% мас., соответственно. Поэтому для получения высококачественных

ственного топлива требуется дополнительная технологическая операция – гидрооблагораживание (гидрокрекинг и/или гидроизомеризация) первичных продуктов СФТ. Такая операция повышает долю разветвленных предельных и непредельных углеводородов в получаемых продуктах, что улучшает эксплуатационные характеристики моторного топлива – повышает октановое число бензиновой фракции, снижает температуру помутнения дизельной фракции.

Гидроизомеризацию и гидрокрекинг обычно проводят на катализаторах, содержащих цеолитные материалы определенной кислотности и пористой структуры [10, 11]. Эти процессы начинают интенсивно протекать при температурах 240 °С и выше. Бифункциональные катализаторы, сочетающие функции синтеза углеводородов из СО и Н₂ по методу Фишера-Тропша и гидрооблагораживания образующихся СУ, являются перспективными каталитическими системами, позволяющими селективно получать в одном реакторе углеводороды требуемого группового и фракционного состава [12-15]. Использование их в технологии СФТ дает возможность исключить из процесса дополнительную стадию переработки в целевой продукт образующихся на монофункциональных катализаторах СФТ длинноцепочечных СУ (C₁₉₊), упростить технологическую схему, повысить экономическую эффективность и инвестиционную привлекательность процесса.

Изучению каталитических свойств бифункциональных катализаторов посвящено большое количество работ, результаты которых отражены в обзорных статьях [16, 17]. Предпочтение в основном отдается разработке гибридных каталитических систем на основе кобальта и реже – железа. Основными технологическими преимуществами кобальтовых катализаторов в сравнении с железными являются более высокая активность при меньшей температуре синтеза и больший срок службы. В то же время очевидно, что в температурной области работы железных катализаторов СФТ интенсивнее будут протекать процессы гидрооблагораживания на кислотной составляющей гибридного катализатора.

Ранее был предложен гибридный катализатор [18], включающий кобальтовый катализатор синтеза длинноцепочечных углеводородов [19] и цеолит ZSM-5 в водородной форме [20]. В качестве связующего компонента использовался бемит (Al(OH)·H₂O), который после термообработки катализатора трансформировался в оксид алюминия. Согласно классификации, предложенной в работе

[16], такой катализатор относится к композитным системам. Можно было ожидать, что добавление восстановленного железа в кобальтовый композитный катализатор даст синергетический эффект в синтезе углеводородов топливных фракций. В качестве дополнительного преимущества введения добавки железа в виде порошка можно ожидать увеличения теплопроводности зерна катализатора, что в конечном итоге должно привести к уменьшению градиента температур в слое катализатора и приближению процесса к изотермическому режиму. Проверка этих гипотез составила цель настоящей работы.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Приготовление катализаторов. Для приготовления образцов бифункциональных катализаторов, содержащих железо, использовали кобальтовый композитный катализатор оптимального состава, содержащего в % мас.: Co/SiO₂ катализатор СФТ – 35; цеолит HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃=40) – 30; оксид алюминия (γ-Al₂O₃) – 35. Методика его получения подробно описана в работах [18, 21]. Железо в состав композитного катализатора вводили в виде различных соединений и форм на разных стадиях приготовления (состав в % мас.): 30 Co/SiO₂/30 ZSM-5/ (30 Al₂O₃+10 Fe) – железо металлическое восстановленное марки “ч.” в виде порошка (< 100 мкм) вводилось на стадии формирования гранул; 30 Co/SiO₂/ 30 ZSM-5/ (30 Al₂O₃+10 Fe) – железо вводилось в виде нитратной соли на стадии формирования гранул.

Образцы катализаторов готовили методом смешения. Для пластификации в смесь порошков прибавляли водно-спиртовой раствор триэтиленгликоля с азотной кислотой (0,1 моль/моль Al₂O₃) и дистиллированную воду. Полученную смесь формовали методом экструзии, сушили при комнатной температуре 24 ч и подвергали термообработке по следующему режиму: 4 ч при 80 °С; 1 ч при температурах 100, 120 и 140 °С; 4 ч при 550 °С.

Каталитические испытания. Образцы катализаторов исследовали на каталитическую активность в стационарном слое трубчатого ($D_{\text{внут.}} = 16$ мм) изотермического реактора при следующих условиях: соотношение Н₂/СО = 2, Р = 2 МПа, Т = 240 °С, объемная скорость газа (ОСГ) 1000 ч⁻¹. Использовали фракцию катализатора 2-3 мм, разбавленную кварцевой крошкой в соотношении 1:3. Предварительно катализаторы были восстановлены водородом (Т = 400 °С, ОСГ 3000 ч⁻¹) в течение 1 ч и активированы синтез-газом в диапазоне температур

200-240 °С и давлении 0,1 МПа. После активации катализаторов и удаления из сборников продуктов синтеза проводили сравнительные балансовые опыты в течение 30 ч непрерывной работы.

Физико-химические исследования. Полученные образцы исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследование морфологии поверхности катализаторов производили на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режимах регистрации вторичных и отраженных электронов при ускоряющем напряжении 2 и 15 кВ и рабочем расстоянии 5-10 мм. Перед съемкой образцы фиксировали при помощи токопроводящего клея на поверхности алюминиевого столика (Ø 25 мм) и напыляли на них проводящий слой углерода (20 нм), который обладает менее выраженной структурой по сравнению с металлическим покрытием.

Содержание кобальта в катализаторе определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре ARLQUANT'X (Thermo Scientific, Швейцария) при следующих условиях: среда – воздух, тефлоновая подложка, эффективная площадь облучения 48,99 мм².

Анализ газообразных продуктов синтеза выполняли на хроматографе «Кристалл 5000» (Хроматэк, Россия), оснащенном детектором по теплопроводности и двумя колонками Nuysen R и NaX (молекулярные сита). Первую колонку использовали для определения состава углеводородов C₁–C₅ и CO₂ (газ-носитель – гелий, расход – 15 мл·мин⁻¹), вторую – для анализа CO, H₂ и N₂ (газ-носитель – аргон, расход – 15 мл·мин⁻¹). Режим – температурно-программируемый со скоростью нагрева 8 °С·мин⁻¹.

Синтезированные жидкие углеводороды C₅₊ подвергали фракционированию, выделяя фракции углеводородов в зависимости от температуры кипения (н.к. – 180 °С, 180 – 330 °С, >330 °С). Индивидуальный и групповой состав фракций устанавливали с помощью капиллярной газожидкостной хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent GC 7890 с масс-селективным детектором MSD 5975C и капиллярной колонкой HP-5MS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены микрофотографии поверхности образцов катализаторов при 2000-кратном увеличении. Введение железа в различных формах существенно меняет морфологию поверхности исходного (образец а) кобальтового композитного катализатора. Практически на всех снимках железосодержащих катализаторов (образцы б, в) видны фрагменты композитного катализатора, а

также бемита и цеолита. Режим DualBSD позволяет представить частицы с различной яркостью в зависимости от атомной массы элемента (чем больше атомная масса, тем ярче частица). Наиболее яркими частицами являются кобальт и железо. Размер частиц Co и Fe изменяется в пределах 1-4 мкм.

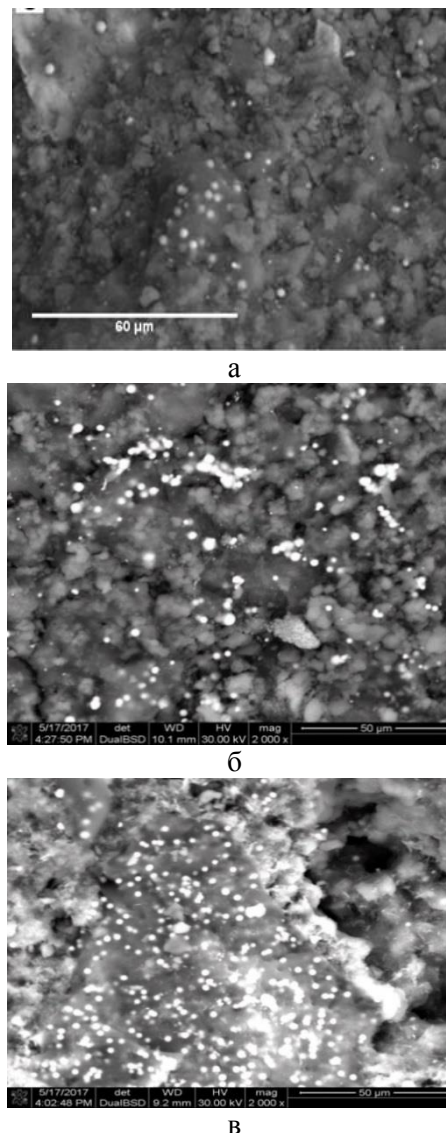


Рис. 1. Снимки СЭМ образцов бифункциональных катализаторов (2000-кратное увеличение): а – исходный кобальтовый композитный катализатор; б – железо металлическое восстановленное в виде порошка, введенное на стадии формирования гранул; в – железо в виде нитратной соли, введенное на стадии формирования гранул

Fig. 1. SEM images of samples of bifunctional catalysts (2000-fold magnification): а - initial cobalt composite catalyst; б - metallic iron reduced in the form of a powder, introduced at the stage of granule molding; в - iron in the form of nitrate salt, introduced at the stage of granule formation

Добавка железа в состав композитного катализатора понижает его активность – уменьшается степень конверсии СО и производительность

по жидким углеводородам C₅₊ (табл. 1). В зависимости от способа введения железа в композитную систему производительность падает в 1,1-2,2 раза в сравнении с образцом *a*, не содержащим железа. Наибольшая производительность по C₅₊ (96,5 ткг/(м³_{кат.}·ч)) для железосодержащих катализаторов достигнута на образце *б*, в который вводилось восстановленное железо в виде порошка, а минимальная (46,7 кг/(м³_{кат.}·ч)) – на образце *в*, где железо вводили в виде нитратной соли на стадии формирования гранул катализатора.

Введение железа заметно меняет групповой состав и молекулярно-массовое распределение получаемых углеводородов (табл. 2, рис. 2): растет доля насыщенных углеводородов, преимущественно линейного строения, соответственно выход олефинов снижается по сравнению с образцом *a*. Отметим, что для образца *в* наблюдается резкое уменьшение селективности по разветвленным углеводородам, а также олефинам, что проявляется, соответственно, в росте показателя *n/изо* и снижении параметра *о/п*.

Таблица 1

Каталитическая активность и селективность бифункциональных композитных катализаторов с добавкой железа (T = 240 °C, P = 2 МПа и ОСГ = 1000 ч⁻¹)

Table 1. Catalytic activity and selectivity of bifunctional composite catalysts with iron addition (T = 240 °C, P = 2 MPa and GHSV= 1000 h⁻¹)

Номер образца*	Содержание, % мас.		Степень превращения CO, %	Селективность, %				Производительность по C ₅₊ кг/(м ³ _{кат.} ·ч)
	Co	Fe		C ₁	C ₂ -C ₄	CO ₂	C ₅₊	
1	7,2	0	75,6	18,7	11,9	2,3	67,1	106,0
2	6,2	10	64,8	17,4	9,5	1,9	71,2	96,5
3	6,2	10	35,1	19,2	15,9	2,6	62,3	46,7

Примечание: *1 – исходный кобальтовый композитный катализатор; 2 – железо металлическое восстановленное в виде порошка, введенное на стадии формирования гранул; 3 – железо в виде нитратной соли, введенное на стадии формирования гранул
 Note: *1 – initial cobalt composite catalyst; 2 – metal iron reduced in powder form, introduced at the granule forming stage; 3 – iron in the form of nitrate salt, introduced at the granule forming stage

Таблица 2

Групповой и фракционный состав углеводородов, полученных на композитных бифункциональных катализаторах с добавкой железа (T = 240 °C, P = 2 МПа, ОСГ = 1000 ч⁻¹)

Table 2. Group and fractional composition of hydrocarbons obtained on composite bifunctional catalysts with the addition of iron (T = 240 °C, P = 2 MPa, GHSV= 1000 h⁻¹)

Номер образца	Группа углеводородов	Фракционный состав углеводородов, % мас.			Σ	<i>n/изо</i> *	<i>о/п</i> **	
		C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊				
<i>a</i>	<i>n</i> -алканы	12,5	18,4	5,2	36,1	58,1	1,31	0,72
	<i>изо</i> -алканы	9,5	10,8	1,7	22,0			
	алкены	18,3	2,3	-	20,6	41,9		
	<i>разв.</i> -алкены	14,0	7,3	-	21,3			
	Итого	54,3	38,8	6,9	100,0			
<i>б</i>	<i>n</i> -алканы	11,1	27,0	11,6	49,7	64,5	1,64	0,55
	<i>изо</i> -алканы	6,0	8,0	0,8	14,8			
	алкены	15,4	1,3	-	16,7	35,5		
	<i>разв.</i> -алкены	15,3	3,5	-	18,8			
	Итого	47,8	39,8	12,4	100,0			
<i>в</i>	<i>n</i> -алканы	13,4	28,6	15,0	57,0	76,0	2,7	0,32
	<i>изо</i> -алканы	4,9	12,4	1,7	19,0			
	алкены	12,6	3,4	-	16,0	24,0		
	<i>разв.</i> -алкены	5,2	2,8	-	7,9			
	Итого	36,1	47,2	16,7	100,0			

Примечания: * – отношение линейных к разветвленным углеводородам (парафинам и олефинам)

** – отношение олефинов к парафинам

Notes: * – ratio of linear to branched hydrocarbons (paraffins and olefins)

** – the ratio of olefins to paraffins

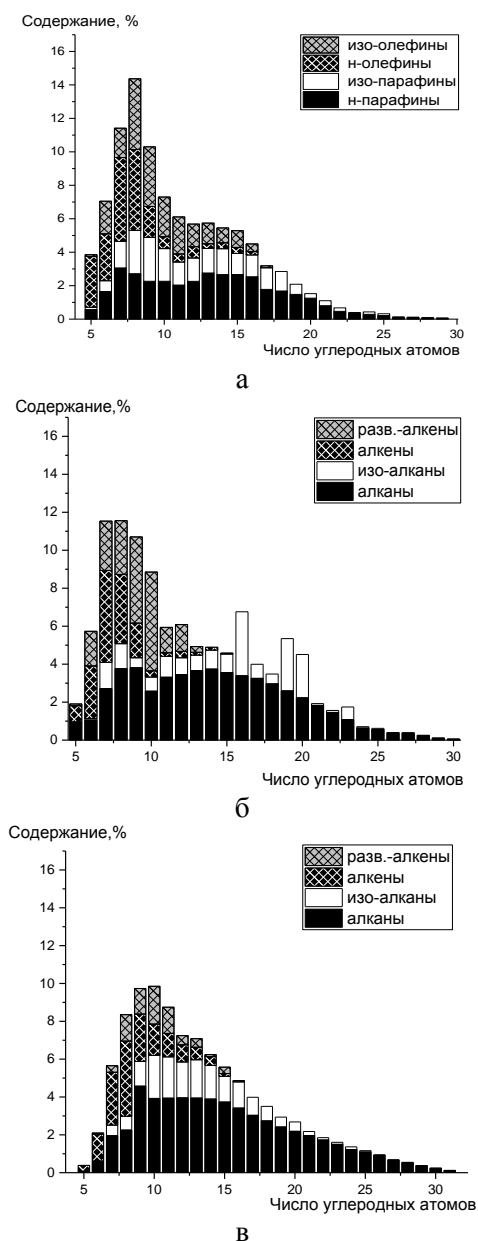


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение C_{5+} парафинов, полученных на бифункциональных композитных катализаторах с добавкой железа: а – исходный кобальтовый композитный катализатор; б – железо металлическое восстановленное в виде порошка, введенное на стадии формирования гранул; в – железо в виде нитратной соли, введенное на стадии формирования гранул
 Fig. 2. Molecular mass distribution of C_{5+} paraffin's obtained on bi-functional composite catalysts with iron additive: а – initial cobalt composite catalyst; б – metallic iron reduced in the form of a powder, introduced at the stage of granule formation; в – iron in the form of nitrate salt, introduced at the stage of granule formation

Основной причиной уменьшения каталитической активности образцов бифункциональных катализаторов с добавками железа, очевидно, является снижение содержания в них кобальта (образцы б, в, табл. 1), более активного в низкотемпературном СФТ [22]. Действительно, относительное снижение конверсии СО на образце б по сравнению с образцом а отвечает уменьшению содержания кобальта в композитном катализаторе (табл. 1).

Последнее означает, что в приведенных условиях введенное в композитный катализатор восстановленное железо не принимает участия в конверсии СО, и СФТ осуществляется исключительно на кобальтовом катализаторе.

Для образца в имеется дополнительная причина падения конверсии СО: нанесение нитрата железа может препятствовать доступу синтез-газа к кобальтовой составляющей бифункционального катализатора из-за закупоривания пор силикагеля и уменьшения доступной поверхности кобальта. Отмеченное выше резкое уменьшение выхода разветвленных углеводородов, а также олефинов на катализаторе в также может быть следствием блокирования кислотной составляющей композитных катализаторов за счет закупоривания пор цеолита нанесенным железом и уменьшением вследствие этого скорости гидропреобразования первичных продуктов СФТ. Если это так, то в приведенных условиях разветвленные углеводороды и олефины образуются преимущественно во вторичных реакциях крекинга СУ на свободных кислотных центрах цеолита.

Увеличение селективности по C_{5+} углеводородам на образце б, полученном добавлением порошка восстановленного железа, может быть следствием более эффективного отвода выделяющегося в реакции тепла, благодаря увеличению теплопроводности зерен катализатора. Действительно, на этом катализаторе аксиальный градиент температуры в реакционной зоне заметно меньше, чем на композитном (рис. 3, образец а), и процесс СФТ на образце б протекает практически в изотермическом режиме.

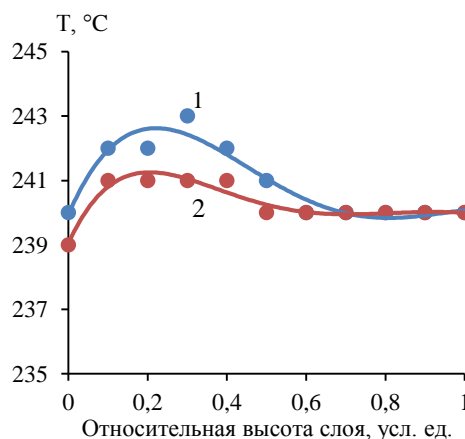


Рис. 3. Распределение температуры по высоте слоя катализатора в проточном режиме: 1 – исходный кобальтовый композитный катализатор; 2 – железо металлическое восстановленное в виде порошка, введенное на стадии формирования гранул
 Fig. 3. Temperature distribution along the height of the catalyst bed in the flow regime: 1 – initial cobalt composite catalyst; 2 – metallic iron reduced in the form of a powder, introduced at the stage of granule molding

ВЫВОДЫ

Добавление в кобальтовый композитный катализатор Co/SiO_2 (30%) – ZSM-5 (30%) – Al_2O_3 порошка восстановленного железа не дает заметного синергетического эффекта в синтезе жидких углеводородов при 240 °С: введенное в композитный катализатор восстановленное железо не принимает участия в конверсии СО, и СФТ осуществляется исключительно на кобальтовом катализаторе. Однако добавка металлического железа обеспечивает более эффективный отвод выделяющегося в реакции тепла благодаря увеличению теплопроводности зерна катализатора, и практически изотермический режим реакций. Это способствует небольшому увеличению селективности СФТ по C_{5+} углеводородам и существенному изменению группового состава СУ – росту селективности по

парафинам, преимущественно линейного строения, и уменьшению селективности по олефинам.

Введение железа в композитный катализатор Co/SiO_2 (30%) – ZSM-5 (30%) – Al_2O_3 методом пропитки нитратной солью железа(II) вдвое понижает конверсию СО и производительность по C_{5+} углеводородам. При этом существенно растет селективность по парафинам линейного строения при снижении селективности по разветвленным олефинам. Указанные изменения активности и селективности могут быть следствием блокирования как кобальтовой, так и кислотной составляющих композитных катализаторов нанесенным железом.

Результаты работы получены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, шифр заявки №10.2980.2017/4.6, с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В. Энергетические ресурсы XXI столетия: проблемы и прогнозы. Могут ли возобновляемые источники энергии заменить ископаемое топливо? *Усп. химии*. 2017. № 86(8). С. 777-804. DOI: 10.1070/RCR4723.
2. Todic B., Nowicki L., Nikacevic N., Bukur D.B. Fischer-Tropsch synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst: Effect of process conditions. *Catal. Today*. 2016. V. 261. P. 28-39. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.09.005.
3. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 1692-1744. DOI: 10.1021/cr050972v.
4. Dry M.E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. *Appl. Catal. A: Gen.* 1996. V. 138. P. 319-334. DOI: 10.1016/0926-860X(95)00306-1.
5. Dry M.E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. *Catal. Today*. 2002. V. 71. P. 227-241. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00453-9.
6. Visconti C.G., Tronconi E., Groppi G., Lietti L., Iovane M., Rossini S., Zennaro R. Monolithic catalysts with high thermal conductivity for the Fischer-Tropsch synthesis in tubular reactors. *Chem. Eng. J.* 2011. V. 171. P. 1294-1307. DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.014.
7. Mordkovich V.Z., Ermolaev V.S., Mitberg E.B., Sineva L.V., Solomonik I.G., Ermolaev I.S., Asalieva E.Yu. Composite pelletized catalyst for higher one-pass conversion and productivity in Fischer-Tropsch. *Process. Res. Chem. Intermed.* 2015. V. 41(12). P. 9539-9550. DOI: 10.1007/s11164-015-1978-5.
8. Asalieva E., Gryaznov K., Kulchakovskaya E., Ermolaev I., Sineva L., Mordkovich V. Fischer-Tropsch synthesis on cobalt-based catalysts with different thermally conductive additives. *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. V. 505. P. 260-266. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.08.006.
9. Anderson R.B., Riedel R.A., Storch H.H. Fischer-Tropsch Reaction Mechanism Involving Stepwise Growth of Carbon Chain. *J. Chem. Phys.* 1951. V. 19. P. 313-319. DOI: 10.1063/1.1748201.
10. Hodala J. L., Jung J.S., Yang E.H., Gi H.H., Noh Y.S., Moon D.J. Hydrocracking of FT-wax to fuels over non-noble metal catalysts. *Fuel*. 2016. V. 185. P. 339-347. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.07.124.

REFERENCES

1. Arutyunov V.S., Lisichkin G.V. Energy resources of the 21st century: problems and forecasts. Can renewable energy sources replace fossil fuels? *Usp. Khim.* 2017. N 86 (8). P. 777-804 (in Russian). DOI: 10.1070/RCR4723.
2. Todic B., Nowicki L., Nikacevic N., Bukur D.B. Fischer-Tropsch synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst: Effect of process conditions. *Catal. Today*. 2016. V. 261. P. 28-39. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.09.005.
3. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 1692-1744. DOI: 10.1021/cr050972v.
4. Dry M.E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. *Appl. Catal. A: Gen.* 1996. V. 138. P. 319-334. DOI: 10.1016/0926-860X(95)00306-1.
5. Dry M.E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. *Catal. Today*. 2002. V. 71. P. 227-241. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00453-9.
6. Visconti C.G., Tronconi E., Groppi G., Lietti L., Iovane M., Rossini S., Zennaro R. Monolithic catalysts with high thermal conductivity for the Fischer-Tropsch synthesis in tubular reactors. *Chem. Eng. J.* 2011. V. 171. P. 1294-1307. DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.014.
7. Mordkovich V.Z., Ermolaev V.S., Mitberg E.B., Sineva L.V., Solomonik I.G., Ermolaev I.S., Asalieva E.Yu. Composite pelletized catalyst for higher one-pass conversion and productivity in Fischer-Tropsch. *Process. Res. Chem. Intermed.* 2015. V. 41(12). P. 9539-9550. DOI: 10.1007/s11164-015-1978-5.
8. Asalieva E., Gryaznov K., Kulchakovskaya E., Ermolaev I., Sineva L., Mordkovich V. Fischer-Tropsch synthesis on cobalt-based catalysts with different thermally conductive additives. *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. V. 505. P. 260-266. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.08.006.
9. Anderson R.B., Riedel R.A., Storch H.H. Fischer-Tropsch Reaction Mechanism Involving Stepwise Growth of Carbon Chain. *J. Chem. Phys.* 1951. V. 19. P. 313-319. DOI: 10.1063/1.1748201.
10. Hodala J. L., Jung J.S., Yang E.H., Gi H.H., Noh Y.S., Moon D.J. Hydrocracking of FT-wax to fuels over non-noble metal catalysts. *Fuel*. 2016. V. 185. P. 339-347. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.07.124.

11. Gerasimov D.N., Fadeev V.V., Loginova A.N., Lysenko S.V. Hydroisomerization of Long-Chain Paraffins: Mechanism and Catalysts. Part II. *Catal. Indust.* 2015. V. 7. N 3. P. 198-213. DOI: 10.1134/S2070050415030058.
12. Pabst K., Kraushaar-Czarnetzki B., Schaub G. Combination of Fischer-Tropsch Synthesis and Hydroprocessing in a Single-Stage Reactor. Part II. Effect of Catalyst Combinations. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 8988-8995. DOI: 10.1021/ie3030483.
13. Sun J., Niu W., Taguchi A., Abe T., Yoneyama Y., Tsubaki N. Combining wet impregnation and dry sputtering to prepare highly-active CoPd/H-ZSM5 ternary catalysts applied for tandem catalytic synthesis of isoparaffins. *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 1260-1267. DOI: 10.1039/c3cy01091k.
14. Xing C., Yang G., Wu M. Hierarchical zeolite Y supported cobalt bifunctional catalyst for facilely tuning the product distribution of Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel*. 2015. V. 148. P. 48-57. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.01.040.
15. Tsubaki N., Yoneyama Y., Michiki K., Fujimoto K. Threecomponent hybrid catalyst for direct synthesis of isoparaffin via modified Fischer-Tropsch synthesis. *Catal. Commun.* 2003. V. 4. P. 108-111. DOI: 10.1016/S1566-7367(03)00003-7.
16. Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Роль цеолита в синтезе Фишера-Тропша на кобальт-цеолитных катализаторах. *Усп. химии*. 2015. № 84(11). С. 1176-1189. DOI: 10.1070/RCR4464?locatt=label:RUSSIAN.
17. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. Каталитический синтез изоалканов и ароматических углеводородов из СО и Н₂. *Усп. химии*. 1998. № 67. С. 1032-1043. DOI: 10.1021/cr050972v.
18. Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Салиев А.Н., Сулима С.И., Зубков И.Н., Некроенко С.В., Митченко С.А. Получение низкозастывающего дизельного топлива на композитном кобальтсодержащем катализаторе. *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 6. С. 809-812. DOI: 10.7868/S0028242117060326.
19. Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Бакун В.Г., Сулима С.И., Якуба Э.С., Митченко С.А. Промышленный катализатор селективного синтеза длинноцепочечных углеводородов по методу Фишера-Тропша. *Кинетика и катализ*. 2017. Т. 58. № 1. С. 86-97. DOI: 10.7868/S0453881117010075.
20. Шавалеев Д.А., Травкина О.С., Алехина И.Е., Эрштейн А.С., Басимова Р.А., Павлов М.Л. Синтез и исследование физико-химических свойств каталитической системы на основе цеолита ZSM-5. *Вестн. Башкир. ун-та*. 2015. № 1(20). С. 58-65.
21. Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Некроенко С.В., Савостьянов А.П. Влияние типа кобальтсодержащего компонента композитного катализатора на процесс одностадийного синтеза жидких углеводородов из СО и Н₂. *Катализ в пром-ти*. 2019. Т. 19. № 3. С. 178-186. DOI: 10.18412/1816-0387-2019-3-178-186.
22. Iglesias E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 1997. V. 161. P. 59-78. DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00186-5.
11. Gerasimov D.N., Fadeev V.V., Loginova A.N., Lysenko S.V. Hydroisomerization of Long-Chain Paraffins: Mechanism and Catalysts. Part II. *Catal. Indust.* 2015. V. 7. N 3. P. 198-213. DOI: 10.1134/S2070050415030058.
12. Pabst K., Kraushaar-Czarnetzki B., Schaub G. Combination of Fischer-Tropsch Synthesis and Hydroprocessing in a Single-Stage Reactor. Part II. Effect of Catalyst Combinations. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 8988-8995. DOI: 10.1021/ie3030483.
13. Sun J., Niu W., Taguchi A., Abe T., Yoneyama Y., Tsubaki N. Combining wet impregnation and dry sputtering to prepare highly-active CoPd/H-ZSM5 ternary catalysts applied for tandem catalytic synthesis of isoparaffins. *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 1260-1267. DOI: 10.1039/c3cy01091k.
14. Xing C., Yang G., Wu M. Hierarchical zeolite Y supported cobalt bifunctional catalyst for facilely tuning the product distribution of Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel*. 2015. V. 148. P. 48-57. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.01.040.
15. Tsubaki N., Yoneyama Y., Michiki K., Fujimoto K. Threecomponent hybrid catalyst for direct synthesis of isoparaffin via modified Fischer-Tropsch synthesis. *Catal. Commun.* 2003. V. 4. P. 108-111. DOI: 10.1016/S1566-7367(03)00003-7.
16. 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.
17. Lapidus A.L., Krylova A.Yu. Catalytic synthesis of isoalkanes and aromatic hydrocarbons from CO and H₂. *Usp. Khim.* 1998. N 67. P. 941-950. DOI: 10.1021/cr050972v.
18. Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Saliev A.N., Sulima S.I., Zubkov I.N., Nekroenko, S.V., Mitchenko S.A. Synthesis of Low-Pour-Point Diesel Fuel in the Presence of a Composite Cobalt-Containing Catalyst. *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. P. 1186-1189. DOI: 10.1134/S0965544117060251.
19. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochnyi G.B., Bakun V.G., Sulima S.I., Yakuba E.S., Mitchenko S.A. Industrial catalyst for the selective Fischer-Tropsch synthesis of long-chain hydrocarbons. *Kinet. Catal.* 2017. V. 58. N 1. P. 81-91. DOI: 10.1134/S0023158417010062.
20. Shavaleev D.A., Travkina O.S., Alekhina I.E., Ershtein A.S., Basimova R.A., Pavlov M.L. Synthesis and study of physicochemical properties of catalytic system based on zeolite ZSM-5. *Vestn. Bashkir. Un-ta*. 2015. N 3(20). P. 58-65 (in Russian).
21. Yakovenko R.E., Zubkov I.N., Narochnyi G.B., Nekroenko S.V., Savost'yanov A.P. The Influence of the Cobalt-Containing Component of the Composite Catalyst on the One-Stage Process for Synthesis of Liquid Hydrocarbons from CO and H₂. *Kataliz Prom.* 2019. V. 19. N 3. P. 178-186 (in Russian). DOI: 10.18412/1816-0387-2019-3-178-186.
22. Iglesias E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 1997. V. 161. P. 59-78. DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00186-5.

Поступила в редакцию (Received) 12.09.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 09.04.2019