

## РАЗРАБОТКА И ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЙ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА

А.П. Савостьянов, Р.Е. Яковенко, Г.Б. Нарочный, В.Г. Бакун, А.А. Меркин

Александр Петрович Савостьянов, Роман Евгеньевич Яковенко\*, Григорий Борисович Нарочный, Вера Григорьевна Бакун

НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Российская Федерация, 346428

E-mail: savostap@mail.ru, jakovenko@lenta.ru \*, narochgb@bk.ru, b23195@mail.ru

Александр Александрович Меркин

ФКП «Завод им. Я.М. Свердлова», пр. Свердлова, 4, Дзержинск, Российская Федерация, 606002

E-mail: merkin@sverdlova.ru

*Обоснованы составы, методы приготовления и конкретные технологические параметры процессов производства кобальтовых катализаторов для синтеза длинноцепочечных углеводородов из синтез-газа. Для получения селективных по  $C_{35+}$  катализаторов методом соосаждения активных компонентов носитель должен обеспечивать полидисперсное распределение объема пор по радиусам. Это достигается гидротермальной обработкой алюмосиликатного носителя. Для повышения прочности катализаторов возможно введение в состав соосажденных катализаторов природных бентонитов и диатомитов месторождений Ростовской области. Эффективными каталитическими системами являются пропиточные катализаторы на носителях  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  с промотированием оксидом алюминия. Введение  $Al_2O_3$  5 % от кобальта металлического позволяет сформировать на поверхности  $SiO_2$  кристаллиты системы  $Co-CoO$  размером 8 нм, которые обеспечивают высокую активность и селективность по церезину. Оксид алюминия стабилизирует  $Co_3O_4$  в структуре с высокой степенью упорядоченности, не затрудняя его восстановление, с образованием кобальта преимущественно с кристаллической структурой гексагональной плотной упаковки. Технологии катализаторов реализованы в промышленности. Катализаторы прошли длительные непрерывные испытания (1000 ч) в лабораторных и промышленных условиях, показали высокую стабильность работы. В течение всего времени эксплуатации выход углеводородов  $C_{5+}$  составлял 159-171 г/м<sup>3</sup> в расчете на переработанный синтез-газ. Получаемый длинноцепочечный углеводород  $C_{35+}$  (церезин) отличается высоким качеством: температура каплепадения составила 114-116 °С (содержание церезина 37-40 %). Эксплуатация в течение года двух промышленных реакторов на Новочеркасском заводе синтетических продуктов с суммарным объемом загрузки катализатора 18 м<sup>3</sup> подтвердила результаты лабораторных испытаний.*

**Ключевые слова:** катализатор кобальтовый, параметры процесса, высокомолекулярные углеводороды  $C_{35+}$  (церезин), производительность

## DEVELOPMENT AND INDUSTRIAL APPROBATION OF TECHNOLOGIES OF COBALT CATALYSTS FOR SYNTHESIS OF LONG CHAIN HYDROCARBONS FROM SYNTHESIS GAS

A.P. Savostyanov, R.E. Yakovenko, G.B. Narochny, V.G. Bakun, A.A. Merkin

Alexander P. Savostyanov, Roman E. Yakovenko\*, Grigory B. Narochny, Vera G. Bakun  
Research Institute "Nanotechnologies and New Materials" of the 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, b23195@mail.ru

Alexander A. Merkin

FKP "Zavod im. Ya.M. Sverdlov", Sverdlov ave., 4, Dzerzhinsk, 606002, Russian  
E-mail: merkin@sverdlova.ru

*The compositions, methods of preparation and specific technological parameters of the production processes of cobalt catalysts for the synthesis of long chain hydrocarbons from synthesis gas were justified. To obtain C<sub>35+</sub> selective catalysts by coprecipitation of active components, the carrier must provide a polydisperse distribution of the pore volume along the radii. This is achieved by hydrothermal treatment of the aluminosilicate carrier. To increase the strength of catalysts, it is possible to incorporate natural bentonites and diatomite of Roctov region deposits into the composition of coprecipitated catalysts. Effective catalytic systems are impregnated catalysts on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> supports with aluminum oxide promotion. The insertion of 5% - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of cobalt metal mass allows to form crystallites of Co-CoO system with a size of 8 nm on the SiO<sub>2</sub> surface, which provides high activity and selectivity for ceresin. Aluminum oxide is stabilized with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in a structure with a high degree of ordering, without hindering its reduction, with the formation of cobalt predominantly with the crystalline structure of hexagonal close packing. Catalyst technologies are implemented in industry. The catalysts underwent continuous continuous testing (1000 h) in laboratory and industrial conditions, showed high stability of operation. During the entire operation, the yield of C<sub>5+</sub> hydrocarbons was 159-171 g/Nm<sup>3</sup> based on the processed synthesis gas. The long-chain hydrocarbons C<sub>35+</sub> (ceresin) obtained are of high quality: the dropping point was 114-116 °C (37-40% ceresin content). Operation during the year of two industrial reactors at the Novocherkassk plant of synthetic products with a total volume of catalyst loading of 18 m<sup>3</sup> confirmed the results of laboratory tests.*

**Key words:** cobalt catalyst, process parameters, high-molecular hydrocarbons C<sub>35+</sub> (ceresin), productive capacity

### Для цитирования:

Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Бакун В.Г., Меркин А.А. Разработка и промышленная апробация технологий кобальтовых катализаторов синтеза длинноцепочечных углеводородов из синтез-газа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 53–58

### For citation:

Savostyanov A.P., Yakovenko R.E., Narochny G.B., Bakun V.G., Merkin A.A. Development and industrial approbation of technologies of cobalt catalysts for synthesis of long chain hydrocarbons from synthesis gas. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 9-10. P. 53–58

### ВВЕДЕНИЕ

Синтез углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> по методу Фишера-Тропша (ФТС) вызывает постоянный интерес уже около ста лет [1-3]. Это связано с доступностью сырья, высоким качеством получаемых продуктов и гибкостью в управлении селективностью по фракционному и групповому составу углеводородов. По мнению специалистов ряда фирм (Shell, SASOL и др.) максимизация выхода длинноцепочечных углеводородов (восков, церезинов) является ключевым элементом в улучшенной технологии ФТС [4, 5].

Синтез длинноцепочечных углеводородов имеет специфические особенности. При достижении высокой степени конверсии СО и селективности по С<sub>35+</sub>, существенно меняются состав и гидродинамика реакционного потока, условия адсорбции – десорбции и диффузии реагентов, теплопередачи в зерне катализатора и реакционном объеме. Воски обладают повышенной вязкостью, что усложняет процессы массопереноса в реакторе, повышает требования к прочности катализаторов.

В научных публикациях большей частью приводятся результаты исследований, полученные

в лабораторных условиях в режиме экспресс-исследований с использованием микроколичества катализатора и, соответственно, продуктов синтеза. В ряде случаев предлагается использовать для тестирования реакторы с «высокой пропускной способностью» (high-throughput experimentation – (НТЕ)) [6, 7], в которых не достигается стационарное состояние в системе «катализатор – реакционная среда» [8]. Это может привести к искажению результатов исследования катализаторов. Ограничены сведения о механических характеристиках катализаторов, возможностях реализации технологий катализаторов в промышленности.

В производственной практике России применялись кобальтовые катализаторы, полученные методом соосаждения гидрокарбонатов кобальта, магния и циркония (ранее – тория) на кизельгур (диатомит) или смесь кизельгура и аморфного алюмосиликата (АС-37 или АШНЦ, МАС) [9-11]. Установлено, что образование жидких углеводородов лимитируется внешне-диффузионными, а твердых углеводородов (церезина) – внутри-диффузионными ограничениями [12, 13]. Выявленные закономерности получили подтверждение при изучении макрокинетики ФТС на пропиточных катализаторах, например,  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  [14]. Теоретически и экспериментально обоснована взаимосвязь параметров пористой структуры катализаторов с селективностью и производительностью по жидким и твердым углеводородам [15, 16].

Для увеличения селективности по  $\text{C}_{35+}$  (церезин с температурой каплепадения 100 °С и выше) необходимо обеспечить перевод процесса в глубокую внутридиффузионную область, что можно достигнуть путем формирования развитой мелкодисперсной пористой структуры катализатора. Однако в этом случае вероятно снижение скорости диффузии исходных реагентов и, как следствие, уменьшение производительности катализатора. Поэтому потребовалось создание пористой структуры, имеющей би- или полидисперсный характер распределения объема пор по радиусам. Предложенный подход был реализован в производственных условиях Новочеркасского завода синтетических продуктов (НЗСП) путем гидротермальной обработки аморфного алюмосиликата АС-37 при давлении 1,3-1,4 МПа.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика приготовления катализаторов подробно описана в работах [9-11, 14]. Синтез углеводородов проводили в трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора на промышленном синтез-газе состава (% об.):  $\text{H}_2$  58-61,  $\text{CO}$  26-31,  $\text{CO}_2$  6-13,  $\text{CH}_4$  1-3,  $\text{N}_2$  2-3. Перед началом каталитических испытаний образец восстанавли-

вали в токе водорода в течение 1 ч при температуре 400 °С и объемной скорости газа (ОСГ) 3000 ч<sup>-1</sup>. Затем устанавливали требуемые технологические параметры ( $P=1,0-1,5$  МПа, ОСГ 100 ч<sup>-1</sup>) и ступенчато (2,5 °С·ч<sup>-1</sup>) поднимали температуру от 150 °С до температуры, при которой достигалась контракция газа (степень уменьшения объема), близкая к 50%. По ее достижении из сборников извлекали продукты синтеза, после чего проводили сравнительные балансовые опыты в течение 100-1000 ч при заданном составе синтез-газа.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

В табл. 1 приведены сравнительные характеристики катализаторов с модифицированной пористой структурой (состав, весовые части: 100  $\text{Co}-6,5 \text{ MgO}-10 \text{ ZrO}_2-200$  носитель). Объем пор носителя практически не изменился, а уменьшение площади поверхности алюмосиликата произошло за счет перераспределения объема пор по радиусам в сторону увеличения доли мезапор [16, 17]. Свойства этих катализаторов изучены в процессе ФТС при  $P = 1$  МПа, ОСГ = 100 ч<sup>-1</sup>.

**Таблица 1**  
**Свойства катализаторов на носителе АС-37**  
**Table 1. Properties of supported catalysts АС-37**

Носитель		Условия работы			
Гидротермальная обработка	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Длительность, час	Температура, °С	К*, %	Выход $\text{C}_{35+}$ , г/нм <sup>3</sup>
Да	135	552	170	46,3	159,4
		768	173	48,2	164,5
		1008	175	47,1	171,8
Нет	360	456	168	47,4	137,0

Примечание: \*К – контракция – степень уменьшения объема синтез-газа в процессе синтеза углеводородов  
Note: \*K – contraction - the degree of reduction in synthesis gas volume during the synthesis of hydrocarbons

В течение времени эксплуатации до 1008 ч выход  $\text{C}_{35+}$  составлял 159-171 г/нм<sup>3</sup> в расчете на переработанный синтез-газ. Церезин отличается высоким качеством: температура каплепадения ( $t_{\text{кп}}$ ) церезина, для фракции углеводородов, извлекаемой при температуре >450 °С, составила 114-116 °С (содержание церезина 37-40%), а для фракции >336 °С –  $t_{\text{кп}} = 110$  °С (содержание до 60%). Это превышает показатели для углеводородов, полученных с использованием предшествующих промышленных катализаторов. Эксплуатация в течение года двух промышленных реакторов НЗСП с суммарным объемом загрузки катализатора 18 м<sup>3</sup> подтвердила результаты лабораторных испытаний.

С целью повышения прочности соосажденного катализатора и расширения сырьевой базы для его производства выполнены исследования минералогического, химического составов, физико-химических характеристик диатомитов (природных силикатов) и бентонитов (природных алюмосиликатов) месторождений Ростовской и Ульяновской областей. Связующая способность бентонита Тарасовского месторождения и диатомита Мальчевского месторождения обеспечивает повышенную прочность катализатора без отрицательного воздействия на его каталитические характеристики [17, 18]. Возможность реализации технологии катализатора с использованием новых природных видов сырья подтверждена в производственных условиях НЗСП.

Производство механически прочных катализаторов возможно при использовании метода пропитки предварительно сформированных носителей растворами различных соединений кобальта. Классическими носителями для кобальтовых катализаторов являются  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ;  $TiO_2$ . Однако сведения о промышленной практике применения таких катализаторов ограничены. Для синтеза длинноцепочечных углеводородов перспективными являются системы на основе оксида алюминия  $\gamma$  и  $\theta$  модификаций [10, 15, 19]. Однако на конечном этапе жизненного цикла катализатора необходимо предусмотреть стадию утилизации. Значительно проще осуществлять выделение кобальта из катализаторов на основе силикатных или алюмосиликатных систем [20, 21].

В качестве промоторов для пропиточных кобальтовых катализаторов использованы оксиды Na, K, Mg, Al, Zr, Hf, Mn, Re [10, 15]. Наибольший эффект по увеличению селективности по углеводородам  $C_{5+}$  обнаружен в присутствии рения. Это соответствует результатам исследований многих научных групп [22-24]. Однако рений, ускоряя процесс восстановления кобальта и способствуя

формированию более дисперсного состояния кобальта на поверхности катализатора, понижает селективность по церезину. Перспективным промотором, при использовании в качестве носителя силикагеля, является  $Al_2O_3$ . Пропитка силикагеля смесью азотнокислого алюминия и азотнокислого кобальта при содержании  $Al_2O_3$  в количестве 5% от кобальта металлического позволяет сформировать на поверхности носителя квазимонодисперсные кристаллиты оксидов кобальта и, после восстановительной обработки, кристаллиты системы Co-CoO с преобладающим размером 8 нм, которые обеспечивают высокую активность и селективность по церезину [19, 25]. Это обусловлено тем, что  $Al_2O_3$  стабилизирует  $Co_3O_4$  в структуре с высокой степенью упорядоченности, предотвращает агрегацию оксидных частиц катализатора и образование крупных частиц металлического кобальта, не затрудняя восстановление при низких температурах с образованием кобальта преимущественно с кристаллической структурой ГПУ (гексагональной плотной упаковки) и мономодальным распределением по размерам [26].

Технология катализатора на силикагеле реализована в промышленных условиях на ЗАО «Самарский завод катализаторов» [27]. Важным технологическим приемом для минимизации растрескивания носителя является его вакуумирование перед пропиткой. Снижению выхода пылевидной фракции катализатора способствует «мягкий» режим термообработки и однородность температуры в слое материала. При использовании печи прокаливания туннельного типа толщина слоя материала не должна превышать 10 см; скорость нагрева – 15-30 °С/ч. Опытно-промышленная партия катализатора по своим физико-химическим и каталитическим свойствам соответствовала лабораторным образцам катализатора (табл. 2).

Таблица 2

Активность Co- $Al_2O_3/SiO_2$  катализаторов ( $P = 1,5$  МПа, ОСГ = 100 ч<sup>-1</sup>)  
Table 2. The activity of Co- $Al_2O_3/SiO_2$  catalysts ( $P = 1.5$  МПа, OSG = 100 h<sup>-1</sup>)

Образец катализатора	t, °С	K <sub>CO</sub> , %	Селективность, %			Производительность, кг/м <sup>3</sup> <sub>кат</sub> ·ч	
			CH <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	C <sub>35+</sub>	C <sub>5+</sub>	C <sub>35+</sub>
Лабораторный	178	59,2	4,0	91,1	19,0	10,8	2,0
Опытно-промышленный	177	53,8	5,1	89,4	21,3	9,6	2,0

## ВЫВОДЫ

Теоретически и экспериментально обоснована взаимосвязь физико-химических свойств катализатора с селективностью и производительностью по жидким и твердым углеводородам в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub>. Катализаторы

прошли длительные непрерывные испытания (1000 ч) в лабораторных и промышленных условиях, показали высокую стабильность работы. Результаты фундаментальных, поисковых и прикладных исследований по разработке кобальтовых катализаторов синтеза длинноцепочечных углево-

дородов из CO и H<sub>2</sub> апробированы и подтверждены в промышленных условиях производства катализаторов и синтеза углеводородов и могут быть использованы при создании соответствующих отечественных производств.

*Результаты работы получены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, шифр заявки №10.2980.2017/4.6.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р.** Синтез углеводородов из CO и H<sub>2</sub>. М.: ИЛ. 1954. 516 с.
2. **Хаджиев С.Н., Вытнова Л.А.** Первые промышленные процессы Фишера-Тропша в Германии. *Нефтехимия*. 2008. Т. 48. № 2. С. 133-148. DOI: 10.1007/s11494-008-2011-7.
3. **Григорьев Д.А., Поletaева О.Ю., Мовсум-Заде Э.М., Лapidus А.Л.** Этапы развития промышленной переработки синтетической нефти процесса Фишера-Тропша. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2012. № 10. С. 26-35.
4. **Крылов О.В.** Синтез Фишера-Тропша. *Катализ в пром-ти*. 2008. № 1. С. 9-13.
5. **Кунгурова О.А., Штерцер Н.В., Чермашенцева Г.К., Сименцова И.И., Хасин А.А.** Кобальт-алюминиевые катализаторы, промотированные рутением, для синтеза высокомолекулярных твердых углеводородов из CO и водорода. *Катализ в пром-ти*. 2016. № 4. С. 57-66. DOI: 10.18412/1816-0387-2016-4-57-66.
6. **Moulijn J.A., Pérez-Ramírez J., Berger R.J., Hamminga G., Mul G., Kapteijn F.** High-throughput experimentation in catalyst testing and in kinetic studies for heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*. 2003. V. 81. P. 457-471. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00145-7.
7. **Ouyang X.** Besser R.S. Development of a microreactor-based parallel catalyst analysis system for synthesis gas conversion. *Catalysis Today*. 2003. V. 84. P. 33-41. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00298-0.
8. **Khodakov A.Y., Wei Chu, 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. N 5. P. 1692-1744. DOI: 10.1021/cr050972v.
9. **Савостьянов А.П., Лapidus А.Л.** Реализации GTL-технологии в России. Перспективные направления развития газохимии: труды Московского семинара по газохимии 2014-2015 гг. М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. 2016. С. 125-143.
10. **Савостьянов А.П., Бакун В.Г., Будцов В.С., Высочин Н.В.** Селективный синтез жидких и твердых углеводородов из оксида углерода и водорода. Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ). 2005. 162 с.
11. **Буланова Т.Ф., Лapidus А.Л., Соколов К.Н.** Кобальт-циркониевый катализатор синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub>. *Журн. приклад. химии*. 1972. Т. 45. № 10. С. 2030.
12. **Савостьянов А.П., Бакун В.Г., Будцов В.С., Таранушич В.А.** Влияние диффузии на протекание синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub>. *Химия тверд. топлива*. 2001. № 3. С. 78-84.
13. **Savost'yanov A.P., Budtsov V.S., Vysochin N.V., Lapidus A.L.** Control over Selectivity and Rate of Hydrocarbon Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen. *Solid Fuel Chem.* 2007. V. 41. N 6, P. 370-375. DOI: 10.3103/S0361521907060092.
14. **Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Соромотин В.Н., Зубков И.Н.** Влияние диффузионных ограничений на синтез длинноцепочечных углеводородов по методу Фишера-Тропша на кобальт-алюмосиликагелевом катализаторе. *Катализ в пром-ти*. 2018. Т. 18. № 2. С. 11-15. DOI: 10.18412/1816-0387-2018-2-11-15.

#### REFERENCES

1. **Storch G., Golambik N., Anderson R.** Synthesis of hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub>. M.: IL. 1954. 516 p. (in Russian).
2. **Khadzhiev S.N., Vytnova L.A.** The first commercial Fischer-Tropsch processes in Germany. *Neftekhim.* 2008. V. 48. N 2. P. 133-149 (in Russian). DOI: 10.1007/s11494-008-2011-7.
3. **Grigoryev DA, Poletaeva O.Yu., Movsum-Zade E.M., Lapidus A.L.** Stages of development of industrial processing of synthetic oil of the Fischer-Tropsch process. *Neftepererabotka I Neftekhim.* 2012. N 10. P. 26-35 (in Russian).
4. **Krylov O.V.** Synthesis of Fischer-Tropsch. *Katalyz v Promyshlenn.* 2008. N 1. P. 9-13 (in Russian).
5. **Kungurova O.A., Shtertser N.V., Chermashentseva G.K., Simentsova I.I., Khasin A.A.** Cobalt-aluminum catalysts, promoted by ruthenium, for the synthesis of high-molecular solid hydrocarbons from CO and hydrogen. *Katalyz v Promyshlenn.* 2016. N 4. P. 57-66 (in Russian). DOI: 10.18412 / 1816-0387-2016-4-57-66.
6. **Moulijn J.A., Pérez-Ramírez J., Berger R.J., Hamminga G., Mul G., Kapteijn F.** High-throughput experimentation in catalyst testing and in kinetic studies for heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*. 2003. V. 81. P. 457-471. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00145-7.
7. **Ouyang X.** Besser R.S. Development of a microreactor-based parallel catalyst analysis system for synthesis gas conversion. *Catalysis Today*. 2003. V. 84. P. 33-41. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00298-0.
8. **Khodakov A.Y., Wei Chu, 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. N 5. P. 1692-1744. DOI: 10.1021/cr050972v.
9. **Savostyanov A.P., Lapidus A.L.** Implementation of GTL-technology in Russia. Perspective trends in the development of gas chemistry: the proceedings of the Moscow seminar on gas chemistry 2014-2015. M.: Publishing Center of the Russian State University of Oil and Gas (NIU) Gubkin. 2016. P. 125-143 (in Russian).
10. **Savostyanov A.P., Bakun V.G., Budtsov V.S., Vysochin N.V.** Selective synthesis of liquid and solid hydrocarbons from carbon monoxide and hydrogen. Novocherkassk: YURPU (NPI). 2005. 162 p. (in Russian).
11. **Bulanova T.F., Lapidus A.L., Sokolov K.N.** Cobalt-zirconium catalyst for the synthesis of hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub>. *Zhurn. Prikl. Khim.* 1972. P. 45. N 10. P. 2030 (in Russian).
12. **Savost'yanov A.P., Bakun V.G., Budtsov V.S., Taranushich V.A.** Diffusion in the synthesis of hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub> on a cobalt catalyst. *Khim. Tverdogo Topliva*. 2001. N 3. P. 78-84 (in Russian).
13. **Savost'yanov A.P., Budtsov V.S., Vysochin N.V., Lapidus A.L.** Control over selectivity and rate of hydrocarbon synthesis from carbon monoxide and hydrogen. *Solid Fuel Chem.* 2007. V. 41. N 6. P. 370-375. DOI: 10.3103/S0361521907060092.
14. **Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Soromotin V.N., Zubkov I.N.** The influence of diffusion limitations on the Fischer-Tropsch Synthesis of long-chain hydrocarbons over a cobalt-silica catalyst. *Kataliz v Prom-ti*. 2018. V. 18. N 2. P. 11-15 (in Russian). DOI: 10.18412/1816-0387-2018-2-11-15.

15. **Савостьянов А.П., Бакун В.Г.** Взаимосвязь селективности процесса Фишера-Тропша и характера пористой структуры кобальтовых катализаторов. *Журн. прикл. хим.* 2006. Т. 79. № 11. С. 1860-1864. DOI: 10.1134/S107042720611019X.
16. **Савостьянов А.П., Бакун В.Г., Яковенко Р.Е., Сулима С.И., Нарочный, Г.Б., Чернышев В.М.** Катализаторы и технология синтеза углеводородов из СО и H<sub>2</sub>. Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ). 2015. 247 с.
17. **Лapidus А.Л., Крылова А.Ю., Савостьянов А.П., Будцов В.С.** Использование природных носителей для катализаторов синтеза углеводородов. *Нефтехимия.* 1991. № 10. С. 87-91.
18. **Лapidus А.Л., Будцов В.С., Крылова А.Ю., Овчинников В.А., Савостьянов А.П., Межов В.Д.** Влияние природы носителя Со-катализатора на синтез углеводородов из СО и H<sub>2</sub>. *Химия тверд. топлива.* 1994. № 4,5. С. 81-84.
19. **Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko S.A.** The impact of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoter on an efficiency of C<sub>5+</sub> hydrocarbons formation over Co/SiO<sub>2</sub> catalysts via Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today.* 2017. V. 279. Part 1. P. 107-114. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.02.037.
20. **Савостьянов А.П., Бакун В.Г., Яковенко Р.Е.** Переработка углей и природных органических веществ в синтетические углеводороды. Часть 3: Научные предпосылки и технологические решения в производстве кобальтовых катализаторов, селективных по жидким и твердым углеводородам, для синтеза из СО и H<sub>2</sub>. *Изв. вузов. Сев.-Кавказ. рег. Технич. науки.* 2013. № 3. С. 55-61.
21. **Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Бакун В.Г., Земляков Н.Д.** Синтез высокомолекулярных углеводородов из СО и H<sub>2</sub> на кобальтовом катализаторе. *Катализ в пром-ти.* 2014. № 4. С. 27-32. DOI: 10.1134/S2070050414040151.
22. **Савостьянов А.П., Стрижакова Ю.А., Лapidus А.Л., Таранушич В.А., Бакун В.Г., Будцов В.С., Ильин В.Б., Нарочный Г.Б., Земляков Н.Д., Яковенко Р.Е., Пономарев В.В.** Катализаторы в процессах переработки углей и сланцев в синтетические углеводороды. *Химия тверд. топлива.* 2011. № 2. С. 30-33. DOI: 10.3103/S0361521911020121.
23. **Лapidus А.Л., Будцов В.С.** Катализатор для получения алифатических углеводородов из СО и H<sub>2</sub>. патент на изобретение РФ № 2361666 от 02.04.2008.
24. **Асалиева Е.Ю., Кульчаковская Е.В., Синева Л.В., Мордкович В.З.** Влияние рения на синтез Фишера-Тропша в присутствии кобальт-цеолитных катализаторов. *Нефтехимия.* 2017. Т. 57. № 2. С. 193-198. DOI: 10.7868/S0028242117020046.
25. **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. 1-11. DOI: 10.7868/S0453881117010075.
26. **Сулима С.И., Бакун В.Г., Яковенко Р.Е., Шабельская Н.П., Салиев А.Н., Нарочный Г.Б., Савостьянов А.П.** Микроструктура кобальтсиликагелевого катализатора в присутствии добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Кинетика и катализ.* 2018. Т. 59. № 2. С. 240-250. DOI: 10.7868/S0453881118020132.
27. **Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Бакун В.Г.** Опыт реализации технологии кобальтового катализатора синтеза углеводородов из СО и H<sub>2</sub>. *Катализ в пром-ти.* 2016. № 1. С. 37-42. DOI: 10.18412/1816-0387-2016-1-37-42.
15. **Savost'yanov A.P., Bakun V.G.** Relationship between the selectivity of the Fischer-Tropsch process and type of pore structure of cobalt catalysts. *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. N 11. P. 1839-1843. DOI: 10.1134/S107042720611019X.
16. **Savostyanov A.P., Bakun V.G., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Narochny G.B., Chernyshev V.M.** Catalysts and technology for the synthesis of hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub>. Novocherkassk: YURPU (NPI). 2015. 247 p. (in Russian).
17. **Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Savostyanov A.P., Budtsov V.S.** Use of natural carriers for hydrocarbon synthesis catalysts. *Neftekhimiya.* 1991. N 10. P. 87-91 (in Russian).
18. **Lapidus A.L., Budtsov V.S., Krylova A.Yu., Ovchinnikov V.A., Savostyanov A.P., Mezhev V.D.** Influence of the nature of the Co catalyst carrier on the synthesis of hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub>. *Khim. Tverdogo Topliva.* 1994. N 4,5. P. 81-84 (in Russian).
19. **Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko S.A.** The impact of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoter on an efficiency of C<sub>5+</sub> hydrocarbons formation over Co/SiO<sub>2</sub> catalysts via Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today.* 2017. V. 279. Part 1. P. 107-114. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.02.037.
20. **Savost'yanov A.P., Bakun V.G., Yakovenko R.E.** Processing of coal and natural organic matter in the synthetic hydrocarbons. Part 3: scientific foundations and technological solutions for cobalt catalysts manufacturing, selective for liquid and solid hydrocarbons, for synthesis from CO and H<sub>2</sub>. *Izv. Vuzov. Sev.-Kavkaz. Reg. Tekhnich. Nauki.* 2013. N 3. P. 55-61 (in Russian).
21. **Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Bakun V.G., Zemlyakov N.D.** Synthesis of high-molecular-weight hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub> over a cobalt catalyst. *Catalysis in Industry.* 2014. V. 6. N 4. P. 292-297. DOI: 10.1134/S2070050414040151.
22. **Savost'yanov A.P., Strizhakova Yu.A., Lapidus A.L., Taranushich V.A., Bakun V.G., Budtsov V.S., P'in V.B., Narochnyi G.B., Zemlyakov N.D., Yakovenko R.E., Ponomarev V.V.** Catalysts in the conversion of coal and shale into synthetic hydrocarbons. *Solid Fuel Chem.* 2011. V. 45. N 2. P. 97-99. DOI: 10.3103/S0361521911020121.
23. **Lapidus A.L., Budtsov V.S.** Catalyst for the preparation of aliphatic hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub>. Patent for invention of the RF N 2361666 dated 02.04.2008. (in Russian).
24. **Asaliev E.Yu., Kulchakovskaya E.V., Sineva L.V., Mordkovich V.Z.** Effect of rhenium on Fischer-Tropsch synthesis in the presence of cobalt-zeolite catalysts. *Neftekhimiya.* 2017. V. 57. N 2. P. 193-198 (in Russian). DOI: 10.7868/S0028242117020046.
25. **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. *Kinetics and Catalysis.* 2017. V. 58. N 1. P. 81-91. DOI: 10.7868/S0453881117010075.
26. **Sulima S.I., Bakun V.G., Yakovenko R.E., Shabelskaya N.P., Saliev A.N., Narochny G.B., Savostyanov A.P.** Microstructure of the cobalt-silica gel catalyst in the presence of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive. *Kinetika I Kataliz.* 2018. V. 59. N 2. P. 240-250 (in Russian). DOI: 10.7868/S0453881118020132.
27. **Narochny G.B., Yakovenko R.E., Savostianov A.P., Bakun V.G.** Practice of preparation of cobalt catalyst for hydrocarbon synthesis from CO and H<sub>2</sub>. *Kataliz v Promysh.* 2016. N 1. P. 37-42 (in Russian). DOI: 10.18412/1816-0387-2016-1-37-42.

Поступила в редакцию (Received) 07.06.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 10.09.2018