

ВЛИЯНИЕ МОДУЛЯ ЦЕОЛИТА ZSM-5 НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА НИЗКОЗАСТЫВАЮЩЕГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ СО И Н₂

© 2022 г. Р. Е. Яковенко^{1,*}, И. Н. Зубков¹, В. Г. Бакун¹, О. П. Папета¹, А. П. Савостьянов¹

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
г. Новочеркасск, Ростовская обл., 346428 Россия

*E-mail: jakovenko39@gmail.com

Поступила в редакцию 2 сентября 2021 г.

После доработки 31 октября 2021 г.

Принята к публикации 27 января 2022 г.

Изучен процесс получения синтетического дизельного топлива в интегрированном синтезе Фишера–Тропша на бифункциональном кобальтовом катализаторе, состоящем из кобальтового (Co–Al₂O₃/SiO₂) и цеолитсодержащего (ZSM-5) компонентов. Каталитические свойства исследованы в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора при давлении 2 МПа, объемной скорости газа 1000 ч⁻¹ в диапазоне температур 240–250°C. Определено влияние модуля цеолита в форме HZSM-5 на каталитические показатели, скорость дезактивации катализаторов, углеводородный и фракционный состав продуктов синтеза. Низкотемпературные свойства синтезированного дизельного топлива соответствуют требованиям, предъявляемым к зимнему топливу.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, бифункциональный кобальтовый катализатор, каталитические показатели, цеолит HZSM-5, дизельное топливо

DOI: 10.31857/S0028242122010063

Развитие труднодоступных арктических и северных территорий с огромным запасом ресурсов, сложными климатом и экосистемой, связано с необходимостью разработки новых технологических решений. К числу подобных «зеленых» технологий относятся процессы GTL, разработанные для производства экологически чистых топлив и химических веществ с высокой добавленной стоимостью из природных и попутных нефтяных газов [1, 2]. Современные GTL-технологии базируются на интеграции процессов синтеза Фишера–Тропша (ФТ) и гидрооблагораживания полученных продуктов в одной технологической стадии [3–5]. Перспективна реализации технологии в мобильном исполнении. Это позволит перерабатывать не только природный газ, но и сжигаемые в факелах попутные нефтяные и низконапорные газы отработанных

газовых месторождений в условиях отдаленных территорий [6]. Вместе с этим решается проблема стабильного снабжения низкозастывающим топливом удаленных регионов.

Повышенный интерес к интегрированному синтезу ФТ обусловлен возможностью получения дизельного топлива с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками. В сравнении с продуктами нефтепереработки, синтетическое топливо не содержит канцерогенных веществ, сернистых и азотистых соединений, ароматических углеводородов, твердых частиц и оказывает минимальное экотоксическое воздействие на окружающую среду [7, 8]. Для получения дизельного топлива промышленные производства GTL реализуют синтез ФТ, как правило, в низкотемпературном варианте на кобальтовом катализаторе с

получением длинноцепочечных углеводородов и последующим их гидрокрекингом [9]. Такое топливо отличают стабильность при хранении, высокое цетановое число, низкая плотность [10]. Качество низкозастывающего дизельного топлива определяется содержанием *n*-алканов C_{18+} в оптимальном соотношении с *n*-алканами $C_{10}-C_{15}$, а также присутствием углеводородов изостроения [11, 12].

Сложная комбинация превращений компонентов исходного синтез-газа (CO и H_2) и образующихся продуктов происходит на поверхности бифункционального гибридного катализатора. Катализатор обеспечивает эффективный контакт и взаимодействие металлических центров синтеза ФТ с кислотными центрами крекинга и изомеризации углеводородов (как правило, цеолиты или цеолитоподобные структуры) [13–20]. Селективность синтеза во многом определяется балансом между вероятностью роста цепи и степенью крекинга углеводородных продуктов [14, 21, 22], свойствами компонентов катализатора. Для цеолитных компонентов катализаторов – химическим составом, кристаллическим строением, пористой структурой и кислотностью поверхности [23–30].

Одним из видов бифункциональных систем на основе цеолитов являются физические смеси порошков или гранул катализатора ФТ и цеолита [31, 32] со связующим (кислотный компонент, чаще оксид алюминия). Ранее нами была синтезирована подобная кобальтовая каталитическая система для прямого получения углеводородов топливных фракций в виде экструдированных частиц, состоящих из смеси предварительно сформированного катализатора $Co-Al_2O_3/SiO_2$ для селективного синтеза длинноцепочечных углеводородов [33], цеолитного компонента ZSM-5 в форме HZSM-5 и связующего [34].

Цель данной работы – изучение влияния модуля цеолита HZSM-5 на каталитические показатели бифункционального кобальтового катализатора синтеза ФТ и низкотемпературные свойства синтезируемой дизельной фракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы бифункциональных кобальтовых катализаторов синтеза ФТ с цеолитом ZSM-5 в H-форме и связующим бёмитом получали в виде смеси компонентов. В качестве кобальтсодержащего компонен-

та использовали кобальтовый катализатор $Co-Al_2O_3/SiO_2$ для селективного синтеза длинноцепочечных углеводородов (20.0 Co и 1.0 Al_2O_3 мас. %) [33] с силикагелевым носителем КСКГ (ООО «Салаватский катализаторный завод»), в качестве кислотного компонента – цеолит HZSM-5 с мольным соотношением SiO_2/Al_2O_3 40.5 (ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов») или 59.5, 84.7 и 307 («Zeolyst International»), в качестве связующего компонента – бёмит $Al(OH)O$ («Sasol», ТН 80).

Образцы катализаторов готовили смешением порошков (фракция < 0.1 мм), мас. %: $Co-Al_2O_3/SiO_2$ – 35, HZSM-5 – 30, бёмит – 35 [34, 35]. Для пластификации связующего бёмита использовали водно-спиртовой раствор триэтиленгликоля и азотной кислоты. Раствор азотной кислоты готовили внесением 1–2 мл азотной кислоты концентрацией 65 мас. % в 90–100 мл дистиллированной воды на 100 г смеси порошков; триэтиленгликоль вводили, исходя из объемного соотношения азотная кислота:триэтиленгликоль в смеси 1:3.

Гранулы катализатора формовали методом экструзии. Сушили 24 ч при комнатной температуре, 4–6 ч при температуре 80–100°C, 2–4 ч при температуре 100–150°C и прокаливали 5 ч при температуре 500°C.

Определение содержания кобальта в катализаторах проводили методом рентгено-флуоресцентного анализа на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT'X («Thermo Scientific», США), при следующих условиях: среда – воздух, тефлоновая подложка, эффективная площадь облучения 48.9 мм².

Определение удельной поверхности по методу БЭТ выполняли на анализаторе Micromeritics ChemiSorb 2750 («Micromeritics», США) при температуре –196°C с использованием аргоно-гелиевой смеси (10% аргона по объему). Катализаторы предварительно выдерживали в токе гелия в течение 1 ч при температуре 200°C.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Thermo Scientific ARLX'TRA Powder Diffractometer («Thermo Fisher Scientific», Швейцария) с монохроматизированным CuK_α -излучением методом сканирования по точкам (шаг 0.01°, время накопления в точке 2 с) в интер-

вале 2θ от 5° до 90° . Определение качественного фазового состава катализаторов осуществляли с помощью PDF-2 [36] в программном комплексе Crystallographica.

Обработку рентгенограмм проводили в программе FullProf, расчет среднего размера частиц Co_3O_4 ($d(\text{Co}_3\text{O}_4)$, нм) для характеристической линии со значением 2θ , равным 36.8° , – по уравнению Шеррера [37]:

$$d(\text{Co}_3\text{O}_4) = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где $d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ – средний размер частиц, нм; K – безразмерный коэффициент формы частицы ($K = 0.89$); λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; θ – брэгговский угол, рад; β – ширина рефлекса на полувысоте, рад.

Расчет среднего размера частиц металлического кобальта $d(\text{Co}^0)$ выполняли с использованием формулы [38]:

$$d(\text{Co}^0) = d(\text{Co}_3\text{O}_4) \cdot 0.75. \quad (2)$$

Дисперсность металлического компонента (%) определяли по формуле [39]:

$$D = \frac{96}{d(\text{Co}^0)}. \quad (3)$$

Исследования катализаторов методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ H_2) проводили на анализаторе Micromeritics ChemiSorb 2750 с детектором по теплопроводности. Перед ТПВ водородом катализаторы выдерживали в токе гелия (20 мл/мин) в течение 1 ч при температуре 200°C . Затем охлаждали до комнатной температуры и подавали смесь 10% водорода и 90% азота (20 мл/мин). Исследования проводили в интервале температур 20 – 800°C со скоростью нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Исследования катализаторов методом температурно-программированной десорбции аммиака (ТПД NH_3) осуществляли на анализаторе Quantachrome Autosorb («Quantachrome», США). Перед адсорбцией образцы дегазировали в токе гелия при 600°C в течение 5 ч и продували для удале-

ния физически адсорбированного аммиака. Адсорбцию аммиака вели при температуре 100°C в токе аммиачно-гелиевой смеси (10% NH_3 по объему) в течение 2 ч. Десорбцию проводили в интервале температур 100 – 600°C при линейном нагреве со скоростью $10^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$, газ-носитель – гелий.

Изучение каталитических свойств в синтезе ФТ вели в изотермическом реакторе диаметром 16 мм со стационарным слоем катализатора. В реактор загружали 5 – 10 см^3 катализатора (фракция 1 – 2 мм) в смеси с 15 – 30 см^3 кварца. Катализатор восстанавливали водородом в течение 1 ч при температуре 400°C и объемной скорости газа 3000 ч^{-1} . Активацию образцов синтез-газом с соотношением $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ и каталитические испытания проводили при давлении 2.0 МПа и объемной скорости газа 1000 ч^{-1} , поднимая температуру от 180 до 240 – 250°C со скоростью $2.5^\circ\text{C} \cdot \text{ч}^{-1}$. Балансовые опыты проводили в течение 20 – 100 ч , каждые 2 ч анализируя состав и количество газа на выходе установки. Об активности катализаторов судили по конверсии CO , селективности и производительности катализаторов, фракционному и углеводородному составу продуктов синтеза.

Анализ состава исходного газа и газообразных продуктов синтеза осуществляли с помощью газового хроматографа Кристалл 5000 («Хроматэк», Россия), оснащенного детектором по теплопроводности и двумя колонками (активная фаза Haysep R и молекулярные сита NaX). Режим анализа – температурно-программируемый со скоростью нагрева $8^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Конденсированные продукты синтеза разделяли дистилляцией при атмосферном давлении, выделяя топливные фракции с температурой кипения: бензиновая – до 180°C , дизельная – 180 – 330°C , кубовый остаток – выше 330°C . Состав углеводородов C_{5+} определяли с помощью хромато-масс-спектрометра Agilent 7890A («Agilent Technologies», США), снабженного детектором MSD 5975C и капиллярной колонкой HP-5MS . Низкотемпературные показатели качества углеводородов дизельной фракции оценивали, используя аппарат для определения температуры помутнения и потери текучести нефтепродуктов ТПЗ-ЛАБ-12 (соответствует стандартам ASTMD6749-02 , ASTMD7683-11 и ГОСТ 20287-91 , ГОСТ 5066-91).

Таблица 1. Физико-химические свойства бифункциональных катализаторов

Катализатор	Цеолит HZSM-5			Концентрация кобальта, мас. %	По данным РФА		
	мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	кристалличность, %	площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$		размер частиц, нм		D^a , %
					Co_3O_4	Co^0	
Z40	40,5	95	405	7.4	14.5	10.8	8.9
Z60	59.5	96	445	7.5	15.0	11.3	8.5
Z80	84.7	94	463	7.4	14.6	11.0	8.7
Z300	307	88	396	7.4	17.0	12.8	7.5

^a D – дисперсность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики бифункциональных катализаторов (обозначены соответственно Z40, Z60, Z80, Z300), приготовленных на основе промышленных образцов алюмосиликатного цеолита типа MFI группы пентасилов ZSM-5 в H-форме с модулем 40, 60, 80, 300 [3, 40], и результаты РФА приведены в табл. 1 и на рис. 1. Мольное соотношение оксидов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ для высококремнеземных цеолитов может меняться в широких пределах; для исследованных образцов HZSM-5 оно находится в интервале 40.5–307. Остаточное содержание Na_2O не превышает 0.04–0.05 мас. %. Степень кристалличности образцов составляет 94–96% и минимальна (88%)

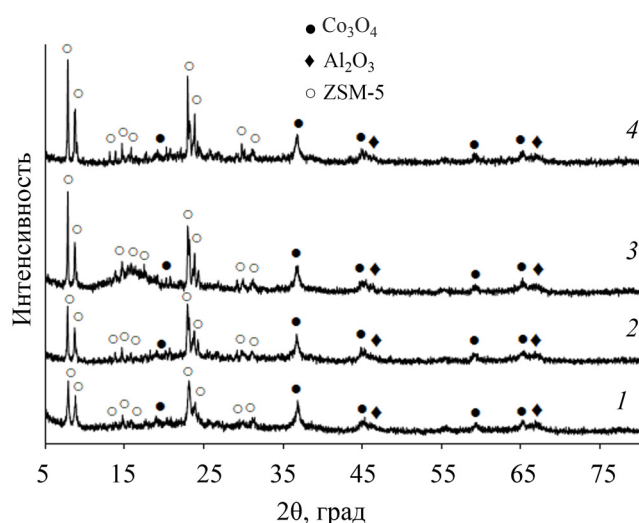


Рис. 1. Дифрактограммы бифункциональных катализаторов: 1 – Z40; 2 – Z60; 3 – Z80; 4 – Z300.

для образца цеолита с модулем 300. Внутрикристаллическая структура ZSM-5 представляет собой трехмерную сеть каналов, содержащих полости, образованные пересечениями прямых и зигзагообразных 10-ти членных колец [41]. Размер каналов двух типов составляет, нм: 0.51×0.55 и 0.53×0.56 [42, 43]. Пористая структура цеолита является среднепористой со средним диаметром пор 0.6 нм. В зависимости от мольного соотношения оксидов в структуре HZSM-5 удельная поверхность находится в интервале 396–463 $\text{м}^2/\text{г}$.

Концентрация кобальта в катализаторах составляет 7.4–7.5 мас. % и определяется использованием для их приготовления одного кобальтсодержащего компонента в виде катализатора $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. По данным РФА оксидный предшественник активного компонента $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и катализаторов на его основе содержат Co_3O_4 с кубической структурой шпинели (Fd3m). Размер кристаллитов кобальта, рассчитанный по уравнению Шеррера на основе оценки среднего размера частиц Co_3O_4 , меняется в пределах 10.8–14.2 нм. SiO_2 рентгеноаморфен, рефлексы в диапазоне $2\theta \approx 7^\circ-30^\circ$ принадлежат цеолиту ZSM-5 с орторомбической структурой кристаллической решетки [36], с увеличением модуля цеолита интенсивность рефлексов растет. Оксид алюминия представлен рефлексами при $2\theta \approx 47^\circ-70^\circ$. Слабая интенсивность рефлексов указывает на низкую степень кристалличности фазы Al_2O_3 , формирующейся в процессе термообработки связующего компонента бёмита.

Кривые температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ H_2) катализато-

ров однотипны (рис. 2). Восстановление кобальтсодержащего компонента катализаторов идет последовательно согласно схеме $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ и $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ [33], что подтверждает наличие двух пиков восстановления. Отношение площадей пиков поглощения водорода, необходимого для осуществления ступенчатого перехода $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^0$, для катализаторов отличается от 3 – теоретически ожидаемого расчетного значения в соответствии со стехиометрией реакций восстановления оксида кобальта. Для катализатора Z40 с модулем HZSM-5, равным 40, это значение составляет 2.70, для катализаторов с модулем от 60 до 300 снижается от 2.87 до 2.54. Отсутствие пиков поглощения H_2 в высокотемпературной области показывает, что основная часть кобальта, будучи зафиксирована при прокаливании оксидной формы катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ при температуре до 400°C [33], не вступает в значимое взаимодействие с цеолитом или оксидом алюминия связующего с образованием трудновосстанавливаемых соединений. Это факт указывает, тем самым, на отличие рассматриваемой технологии приготовления катализаторов от технологии получения известной каталитической системы компании «Chevron» для однореакторного производства жидких углеводородов, включающей формирование экструдатов цеолита с алюмооксидным связующим и последующую пропитку экструдатов раствором кобальта. При использовании данного способа приготовления частицы кобальта селективно диспергируются на матрице оксида алюминия с получением бифункционального катализатора, в котором компонент ФТ ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) находится отдельно от частиц цеолита, но в наноразмерной близости к ним [44, 45].

Содержание алюминия определяет также количество различных кислотных центров на внутрен-

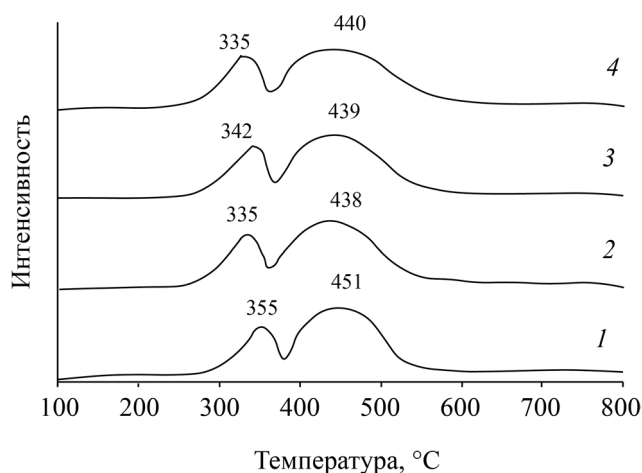


Рис. 2. Кривые температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ H_2) для катализаторов: 1 – Z40; 2 – Z60; 3 – Z80; 4 – Z300.

ней и внешней поверхности кристаллов цеолитов, обуславливает активность, селективность и скорость их дезактивации в кислотно-катализируемых реакциях [23]. Используемая для приготовления катализаторов протонная (декатенированная) форма цеолита HZSM-5 обладает высокой бренстедовской кислотностью, количество кислотных центров зависит от содержания и распределения алюминия в структуре и модуля цеолита, присутствия компенсирующих катионов и т. д. [24]. Оценить отдельные характеристики кислотности цеолитов и катализаторов позволяют разные методы.

При изучении кислотности исследуемых катализаторов по ТПД NH_3 (табл. 2) и проведении каталитических испытаний (табл. 3), для подтверждения и характеристики влияния цеолита на состояние активной поверхности и протекание вторичных реакций синтеза, наряду с бифункци-

Таблица 2. Кислотность поверхности катализаторов

Катализатор	Кислотность, мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$			
	«слабые» центры*	«средние» центры**	«сильные» центры***	общая
Q	50	7	0	57
Z40	70	31	5	106
Z80	61	20	4	85
Z300	54	14	1	69

Количество NH_3 , десорбированного в интервале температур: * – $100\text{--}250^\circ\text{C}$, ** – $250\text{--}400^\circ\text{C}$, *** – $400\text{--}550^\circ\text{C}$.

Таблица 3. Активность катализаторов в синтезе Фишера–Тропша (Q –эталонный катализатор)

Катализатор	Температура, °С	Конверсия СО, %	Селективность, %				Производительность по C ₅₊ , кг/(м ³ _{кат.} ·ч)
			CH ₄	C ₂ –C ₄	C ₅₊	CO ₂	
Q-эталонный	240	77.0	18.5	11.8	67.3	2.4	117.1
Z40	240	75.6	18.7	11.9	67.1	2.3	107.1
	250	85.9	15.8	8.2	72.8	3.3	132.0
Z60	240	85.6	17.8	7.3	70.7	4.2	129.1
	250	91.1	19.4	5.4	70.4	4.8	140.2
Z80	240	85.5	15.9	6.6	74.7	2.8	141.0
	250	91.9	18.0	7.3	70.8	3.9	143.6
Z300	240	84.1	19.1	6.9	70.2	3.8	131.4
	250	89.4	23.0	7.9	64.5	4.6	128.1

ональными катализаторами, использовали эталонный катализатор Q. Катализатор содержит Co–Al₂O₃/SiO₂ (35 мас. %), инертный кварц вместо цеолита (30 мас. %) и бёмит (35 мас. %), имеет средний размер частиц Co⁰ (по данным РФА) 12 нм и узкое распределение наночастиц по размерам. Средний размер частиц исследуемых катализаторов – 10.8–12.8 нм [34]. Вместе с тем, учитывали результаты комплексного исследования кислотности образцов HZSM-5 (компания «Alfa Aesar», Китай) с отношением SiO₂/Al₂O₃, равным 23, 30, 50, 80 и 300, и удельной поверхностью 400–425 м²/г [46, 47] методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, ЯМР и термо-программированной десорбции пиридина и коллоидина (определение общего содержания кислотных центров и центров на внешней поверхности или в устье пор цеолита).

Поверхность катализатора Q представлена «слабыми» и «средними» кислотными центрами, общая кислотность составляет 57 мкмоль NH₃/г. Исследуемые катализаторы характеризуются общей кислотностью в пределах 69–106 мкмоль NH₃/г. Количество «сильных» кислотных центров не превышает 2–5%. Как и HZSM-5, катализаторы на его основе, обладают сравнительно высокой кислотностью Бренстеда. Сила, концентрация, локализация и доступность центров определяют эффективность катализаторов в процессах гидроизомеризации *n*-алканов, в том числе высокомолекулярных. С ростом модуля и уменьшением общего содержания Al, бренстедовская кислотность цеолита, катализаторов на его основе, доля «средних» кислотных центров, которые уменьшают вероят-

ность протекания реакции крекинга, снижается с 30 до 25%. В этом случае, как показано в [46, 47], общая концентрация алюминия в расчете на единицу ячейки цеолита для образцов с модулем 23–50 падает от 7.7 до 3.7, с модулем 80 и 300 – от 2.3 до 0.6. Концентрация Al в структуре цеолита, ассоциированного, в основном, с кислотными центрами Бренстеда, уменьшается соответственно от 6.2±0.6 до 2.4±0.3 и от 2.0±0.2 до 0.5±0.1. Концентрация внекаркасного катионного и нейтрального Al при изменении модуля в пределах 23–300 меняется от 1.1±0.3 до 0.1±0.

Из табл. 3 видно, что катализаторы проявляют высокую активность в процессе синтеза ФТ. Изменение показателей процесса указывает на влияние введения цеолита в состав катализаторов, величины его модуля и, как следствие, кислотности поверхности. Так, увеличение величины модуля цеолита от 40 до 80 при температуре синтеза 240°С сопровождается ростом основных показателей процесса – конверсии СО, селективности и производительности по углеводородам C₅₊. Повышение температуры синтеза до 250°С интенсифицирует процесс ФТ; динамика изменения конверсии СО и производительности по углеводородам C₅₊ от строения цеолита носит аналогичный характер, однако сопровождается нарастанием образования СО₂ и метанирования. Производительность катализаторов по углеводородам C₅₊ находится в пределах 128.1–143.6 кг/(м³_{кат.}·ч). Наиболее активным в синтезе ФТ является катализатор Z80. Катализатор Z300 наименее активен при температуре 250°С.

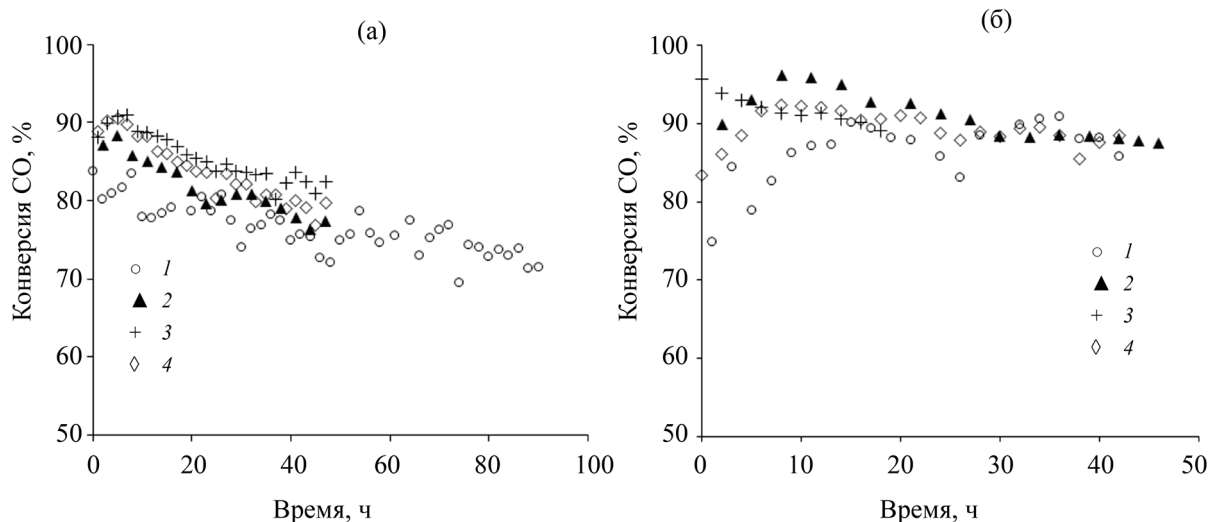


Рис. 3. Зависимость степени конверсии СО от времени синтеза Фишера–Тропша при температурах 240°С (а) и 250°С (б) для катализаторов: 1 – Z40; 2 – Z60; 3 – Z80; 4 – Z300.

Изменение активности катализаторов во времени, оцениваемое по величине конверсии СО, иллюстрирует рис. 3. При температуре 240°С наблюдается монотонный рост конверсии СО в течение первых 10 ч синтеза с последующим плавным снижением. По-видимому, под действием реакционной среды в начальный период времени продолжает происходить активация катализаторов, которая может приводить к изменению степени восстановления и размеров частиц кобальта. Изменение конверсии СО во времени при температуре синтеза 250°С носит иной характер. Первые 15 ч синтеза наблюдается рост конверсии СО, после чего катализаторы переходят в режим стабильной работы. В дальнейшем, в процессе последующей эксплуатации при постепенной дезактивации катализатора идет закономерное снижение конверсии СО во времени.

Скорость дезактивации катализаторов ($R_{\text{ДК}}$, %·ч⁻¹) рассчитывали по формуле:

$$R_{\text{ДК}} = \frac{X_{\text{СО}}^{\text{Н}} - X_{\text{СО}}^{\text{К}}}{\tau}, \quad (4)$$

где $X_{\text{СО}}^{\text{Н}}$ – начальная степень конверсии СО (после 10–15 ч синтеза), %; $X_{\text{СО}}^{\text{К}}$ – конечная степень конверсии СО, %; τ – время, ч.

Расчетные данные скорости дезактивации катализаторов приведены в табл. 4. Определено,

что наибольшей стабильностью каталитических свойств в исследованных условиях синтеза ФТ обладает катализатор Z40. При температурах 240–250°С $R_{\text{ДК}}$ меняется в пределах 0.14–0.11%·ч⁻¹. Скорость дезактивации катализаторов Z60, Z80 и Z300 при 240°С выше в 1.5–1.9 раза. Повышение температуры синтеза ведет к росту скорости реакций гидрокрекинга и других вторичных превращений длинноцепочечных углеводородов, которые могут блокировать активную поверхность катализатора, что способствует снижению дезактивации катализатора. Очевидно, что увеличение температуры синтеза, в данном случае до 250°С, будет способствовать снижению скорости дезактивации катализаторов и, таким образом, являться эффективным методом интенсификации процесса в целом и поддержания стабильности работы катализаторов.

Таблица 4. Скорость дезактивации катализаторов синтеза Фишера–Тропша

Катализатор	Скорость дезактивации катализатора при температуре синтеза ФТ, %·ч ⁻¹	
	240°С	250°С
Z40	0.14	0.11
Z60	0.26	0.23
Z80	0.21	0.18
Z300	0.24	0.11

Таблица 5. Углеводородный состав продуктов синтеза Фишера–Тропша

Катализатор	T, °C	Углеводороды	Групповой состав углеводородов C ₅₊ , мас. %			Всего	изо/н*	о/п**
			C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊			
Z40	240	<i>n</i> -Алканы	12.54	18.39	5.23	36.16	0.76	0.72
		<i>изо</i> -Алканы	9.53	10.82	1.68	22.03		
		Алкены	18.25	2.34	–	20.59		
		Алкены разветвленные	13.96	7.26	–	21.22		
		Итого	54.28	38.81	6.91	100.00		
	250	<i>n</i> -Алканы	9.39	13.11	3.68	26,18	1.06	0.99
		<i>изо</i> -Алканы	11.51	10.48	2.11	24.10		
		Алкены	20.34	2.05	–	22.39		
		Алкены разветвленные	20.94	6.39	–	27.33		
		Итого	62.18	32.03	5.79	100.00		
Z60	240	<i>n</i> -Алканы	14.2	18.0	5.5	37.70	1.11	0.6
		<i>изо</i> -Алканы	8.8	15.1	2.8	26.70		
		Алкены	9.3	1.7	–	11.00		
		Алкены разветвленные	12.1	12.5	–	24.60		
		Итого	44.4	47.3	8.3	100.00		
	250	<i>n</i> -Алканы	11.4	14.2	3.8	29.40	1.67	0.7
		<i>изо</i> -Алканы	10.7	16.4	2.6	29.70		
		Алкены	7.5	2.2	–	9.70		
		Алкены разветвленные	18.2	12.8	0.2	31.20		
		Итого	47.8	45.6	6.6	100.00		
Z80	240	<i>n</i> -Алканы	18.4	22.1	14.4	54.90	0.56	0.4
		<i>изо</i> -Алканы	8.4	7.4	2.1	17.90		
		Алкены	8.8	1.0	–	9.80		
		Алкены разветвленные	13.3	4.1	–	17.40		
		Итого	48.9	34.6	16.5	100.00		
	250	<i>n</i> -Алканы	20.7	17.6	6.2	44.50	0.77	0.4
		<i>изо</i> -Алканы	9.7	12.4	2.5	24.60		
		Алкены	12.3	0.7	0.1	13.10		
		Алкены разветвленные	15.0	2.8	–	17.80		
		Итого	57.7	33.5	8.8	100.00		
Z300	240	<i>n</i> -Алканы	26.4	37.8	13.8	78.00	0.19	0.1
		<i>изо</i> -Алканы	3.7	6.9	2.8	13.40		
		Алкены	4.9	0.9	–	5.80		
		Алкены разветвленные	1.9	0.9	–	2.80		
		Итого	36.9	46.5	16.6	100.00		
	250	<i>n</i> -Алканы	36.7	26.1	10.6	73.40	0.26	0.1
		<i>изо</i> -Алканы	4.5	8.4	5.1	18.00		
		Алкены	5.5	0.3	–	5.80		
		Алкены разветвленные	2.3	0.5	–	2.80		
		Итого	49.0	35.3	15.7	100.00		

* – отношение углеводородов изостроения к углеводородам нормального строения;

** – отношение алкенов к алканам (олефинов к парафинам).

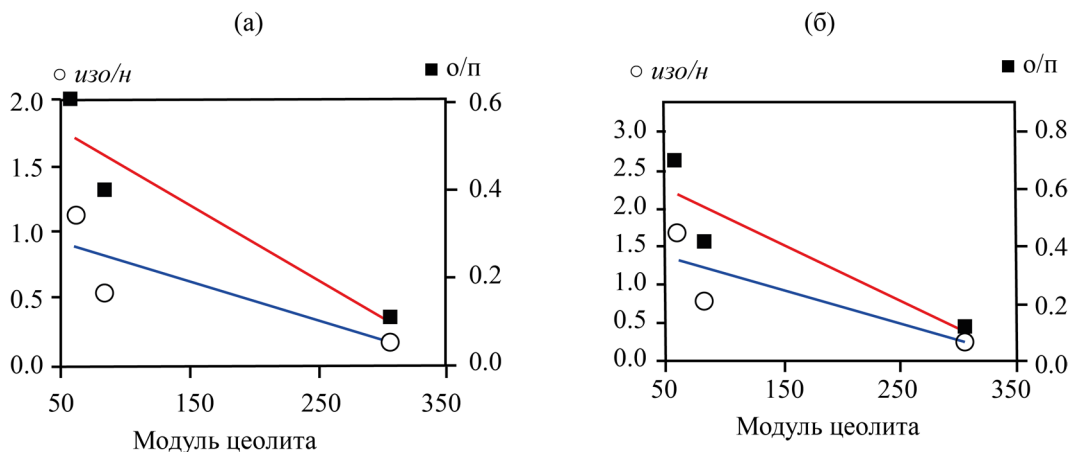


Рис. 4. Зависимость отношения количества соединений изо- и нормального строения (*изо/н*), а также олефинов и парафинов (*о/п*) в продуктах синтеза ФТ, от модуля цеолита при температуре 240°C (а) и 250°C (б): ○ – *изо/н*, ■ – *о/п*.

Синтезированные углеводороды C_{5+} включают компоненты фракций C_5-C_{10} , $C_{11}-C_{18}$, C_{19+} и представлены алканами и алкенами нормального и изо-строения (табл. 5). Нафтеновые и ароматические углеводороды не обнаружены; непредельные углеводороды являются, в основном, разветвленными алкенами, алкены C_{11+} присутствуют в незначительных количествах. По мере увеличения модуля HZSM-5 крекирующая способность катализаторов, независимо от температуры синтеза, меняется – количество *n*-алканов, участвующих во вторичных реакциях на кислотных центрах цеолита, значительно снижается. Очевидно, что содержание *n*-алканов в составе углеводородов C_{5+} определяется кислотностью цеолита. Подобные результаты были получены при изучении влияния цеолитного компонента на свойства композитного катализатора в работе [32]. Продукты синтеза для катализатора Q содержат, в основном, алканы (78.0%) и алкены (10.8%) нормального строения, относительно небольшое количество *изо*-алканов и следы разветвленных алкенов [34].

Наибольшее количество углеводородов изо- и разветвленного строения образуется при температуре 250°C, что, по-видимому, является результатом миграции образующихся продуктов с более длинной цепью на кислотные центры и в каналы цеолита для гидрокрекинга и изомеризации, включая олигомеризацию молекул метана [3, 45]. Изменение соотношения количества продуктов изо- и

нормального строения, алкенов и алканов в виде показателей *изо/н* и *о/п* в зависимости от величины модуля цеолита в составе катализатора и температуры синтеза показано на рис. 4. Максимальное содержание углеводородов с изомерным строением углеродного скелета наблюдается для катализатора Z60.

Состав синтезированных углеводородов определяет количество и свойства получаемых компонентов топлив. Как следует из табл. 6, доля бензиновой фракций C_5-C_{10} в составе продуктов синтеза, образующихся при температуре 240°C, с увеличением модуля HZSM-5 для катализаторов Z40, Z60 и Z80 и Z300 снижается и аналогично растет при подъеме температуры до 250°C. Доля продуктов дизельной фракции $C_{11}-C_{18}$ увеличивается в 1.2 раза, а затем при повышении температуры колеблется в пределах 31.9–36.5 %.

Вязкостно-температурные характеристики образцов дизельных фракций ($180\pm 330^\circ\text{C}$) с увеличением величины модуля HZSM-5 независимо от температуры синтеза снижаются. Образцу топлива катализатора Z300, у которого в составе продуктов синтеза содержится свыше 70% *n*-алканов, соответствуют положительные значения температуры помутнения и слабо отрицательные значения температуры потери текучести. Перспективными для получения низkozастывающего дизельного топлива являются бифункциональные катализаторы с модулем цеолита 40 и 60. Продукты синтеза

Таблица 6. Фракционный состав продуктов синтеза Фишера–Тропша

Катализатор	T, °C	Фракционный состав углеводородов C ₅₊ , мас. %			T, °C (фракции 180–330°C)	
		до 180°C	180–330°C	кубовый остаток	помутнения	потери текучести
Z40	240	58.2	35.1	6.7	–12.8	–21.0
	250	60.7	31.9	7.4	–20.8	–32.0
Z60	240	57.8	39.5	2.7	–7.6	–17.0
	250	61.2	36.5	2.3	–9.6	–28.0
Z80	240	54.7	41.5	3.8	–4.6	–12.0
	250	63.1	33.8	3.1	–2.5	–15.0
Z300	240	47.7	42.1	10.2	+1.9	–4.0
	250	56.2	35.7	8.2	+0.1	–6.0

катализаторов отличает максимальное содержание алканов *изо*-строения и разветвленных алкенов при минимальном содержании углеводородов C₁₉₊. Температуры помутнения и потери текучести образца дизельного топлива катализатора Z40 достигают –20.8 и –32.0 °C и соответствуют требованиям, предъявляемым нормативными документами к зимнему дизельному топливу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнение каталитических показателей бифункциональных кобальтовых катализаторов синтеза ФТ, приготовленных на основе цеолита HZSM-5 с разным мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃. Показано, что катализаторы обладают высокой активностью и селективностью в процессе получения синтетических углеводородов C₅₊. Производительность катализаторов при 250°C находится в пределах 128.1–143.6 кг/(м³_{кат.}·ч). Углеводородный состав полученных продуктов C₅₊ определяется мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃ в составе цеолита HZSM-5, использованного для приготовления катализатора.

Установлено, что в качестве кислотного компонента бифункционального катализатора для получения качественного синтетического низкосвязывающего дизельного топлива предпочтительно использовать цеолит HZSM-5 с мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃, равным 40.5. Вязкостно-температурные свойства синтетической дизельной фракции, полученной в присутствии катализатора,

соответствуют уровню требований, предъявляемых к зимнему дизельному топливу.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках реализации национального проекта «Наука и университеты» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-03-2021-016/4 в лаборатории «Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами» с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Яковенко Роман Евгеньевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9137-7265>

Зубков Иван Николаевич, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0828-3159>

Бакун Вера Григорьевна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0971-8145>

Папета Ольга Павловна, м.н.м., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7334-1821>

Савостьянов Александр Петрович, д.т.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5319-2443>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dry M.E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000 // *Catalysis Today*. 2002. V. 71. № 3–4. P. 227–241. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00453-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9)
2. Wood D.A., Nwaoha C., Towler B.F. Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas // *J. of Natural Gas Science and Engineering*. 2012. V. 9. P. 196–208. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2012.07.001>
3. Adeleke A.A., Liu X., Lu X., Moyo M., Hildebrandt D. Cobalt hybrid catalysts in Fischer–Tropsch synthesis // *Reviews in Chemical Engineering*. 2020. V. 36. № 4. P. 437–457. <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0012>
4. Sartipi S., Makkee M., Kapteijn F., Gascon J. Catalysis engineering of bifunctional solids for the one-step synthesis of liquid fuels from syngas: a review // *Catalysis Science & Technology*. 2014. V. 4. P. 893–907. <https://doi.org/10.1039/C3CY01021J>
5. Chunxiang Z., George M.B. Gasoline selective Fischer–Tropsch synthesis in structured bifunctional catalysts // *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 235. P. 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.063>
6. Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Nikitin A.V., Troshin K.Ya., Borisov A.A., Fokin I.G., Makaryan I.A., Strekova L.N. New potentialities for utilization of associated petroleum gases in power generation and chemicals production // *Eurasian Chemico-technological J.* 2017. V. 19. V. 3. P. 265–271. <https://doi.org/10.18321/ectj662>
7. Gill S., Tsolakis A., Dearn K., Rodríguez-Fernández J. Combustion characteristics and emissions of Fischer–Tropsch diesel fuels in IC engines // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2011. V. 37. № 4. P. 503–523. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2010.09.001>
8. Fu T., Jiang Y., Lv J., Li Z. Effect of carbon support on Fischer–Tropsch synthesis activity and product distribution over Co-based catalysts // *Fuel Processing Technology*. 2013. V. 110. P. 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.12.006>
9. Khodakov A.Y., Wei C., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer–Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels // *Chemical Reviews*. 2007. V. 107. № 5. P. 1692–1744. <https://doi.org/10.1021/cr050972v>
10. Leckel D. Diesel production in coal-based high-temperature Fischer–Tropsch plants using fixed bed dry bottom gasification technology // *Fuel Processing Technology*. 2011. V. 92. № 5. P. 959–969. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.12.017>
11. Энглин Б.А. Применение жидких топлив при низких температурах. М.: Химия, 1980. 208 с.
12. Кинзуль А.П., Хандархаев С.В., Писаренко Н.О., Бурюкин Ф.А., Твердохлебов В.П. Совершенствование технологии производства низкозастывающих дизельных топлив // *Мир нефтепродуктов*. 2012. № 8. С. 7–11.
13. Липин П.В., Доронин В.П., Гуляева Т.И. Превращение высших *n*-алканов в условиях глубокого каталитического крекинга // *Нефтехимия*. 2010. Т. 50. № 5. С. 372–377. [Lipin P.V., Doronin V.P., Gulyaeva T.I. Conversion of higher *n*-alkanes under deep catalytic cracking conditions // *Petrol. Chemistry*. 2010. V. 50. № 5. P. 362–367. <https://doi.org/10.1134/S0965544110050075>].
14. Sartipi S., Parashar K., Valero-Romero M., Santos V., Linden B., Makkee M., Kapteijn F., Gascon J. Hierarchical H-ZSM-5-supported cobalt for the direct synthesis of gasoline-range hydrocarbons from syngas: advantages, limitations, and mechanistic insight // *J. of Catalysis*. 2013. V. 305. P. 179–190. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.05.012>
15. Герасимов Д.Н., Фадеев В.В., Логинова А.Н., Лысенко С.В. Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: механизм и катализаторы. Часть I // *Катализ в промышленности*. 2015. № 1. С. 27–54. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-1-27-54> [Gerashimov D.N., Fadeev V.V., Loginova A.N., Lysenko S.V. Hydroisomerization of long-chain paraffins: mechanism and catalysts. Part I // *Catalysis in Industry*. 2015. V. 7. P. 128–154. <https://doi.org/10.1134/S2070050415020051>].
16. Li J., He Y., Tan L., Zhang P., Peng X., Oruganti A., Yang G., Abe H., Wang Y., Tsubaki N. Integrated tuneable synthesis of liquid fuels via Fischer–Tropsch technology // *Nature Catalysis*. 2018. V. 1. P. 787–793. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0144-z>
17. Синева Л.В., Мордкович В.З. Перспективные тенденции в катализе газохимических процессов: кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша. Часть 2 // *Научный журнал Российского газового общества*. 2019. № 2 (21). С. 56–68.
18. Sadek R., Chalupka K.A., Mierczynski P., Rynkowski J., Millot Y., Valentin L., Casale S., Dzwigaj S. Fischer–Tropsch reaction on Co-containing microporous and mesoporous Beta zeolite catalysts: the effect of porous size and acidity // *Catalysis Today*. 2020. V. 354. P. 109–122. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.004>
19. Přeč J., Strossi Pedrolo D.R., Marcili N.R., Gu B., Peregudova A.S., Mazur M., Ordmsky V.V., Valtchev V., Khodakov A.Y. Core-shell metal zeolite composite catalysts for in situ processing of Fischer–Tropsch hydrocarbons to gasoline type fuels // *ACS Catalysis*. 2020. V. 10. P. 2544–2555. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04421>
20. Maddi B., Davidson S., Job H., Dagle R., Guo M., Gray M., Ramasamy K.K. Production of gaseous olefins from syngas over a cobalt-HZSM-5 catalyst //

- Catalysis Letters. 2021. V. 151. P. 526–537. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03324-7>
21. *Sineva L.V., Gorokhova E.O., Pushina E.A., Kulchakovskaya E.V., Mordkovich V.Z.* Hydrocarbon transformations on Co-zeolite in catalytic environment of different redox properties at 170–260°C // *Mendeleev Communications*. 2020. V. 30. P. 362–365. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.05.034>
 22. *Wang Y., Yu J., Qiao J., Sun Y., Jin W., Zhang H., Ma J.* Effect of mesoporous ZSM-5 morphology on the catalytic performance of cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis // *J. of the Energy Institute*. 2020. V. 93. P. 1187–1194. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.11.002>
 23. *Коваль Л.М., Коробицына Л.Л., Восмериков А.В.* Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов. Томск: ТомГУ, 2001. 50 с.
 24. *Gábová V., Dědeček J., Čejka J.* Control of Al distribution in ZSM-5 by conditions of zeolite synthesis // *Chem. Communications*. 2003. № 10. P. 1196–1197. <https://doi.org/10.1039/B301634J>
 25. *Sadek R., Chalupka K.A., Mierczynski P., Rynkowski J., Gurgul J., Dzwigaj S.* Cobalt based catalysts supported on two kinds of beta zeolite for application in Fischer–Tropsch synthesis // *Catalysts*. 2019. V. 9. P. 497–518. <https://doi.org/10.3390/catal9060497>
 26. *Xing C., Li M., Zhang G., Noreen A., Fu Y., Yao M., Lu C., Gao X., Yang R., Amoo C.C.* Syngas to isoparaffins: Rationalizing selectivity over zeolites assisted by a predictive isomerization model // *Fuel*. 2021. V. 285. P. 119233. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119233>
 27. *Li X., Chen Y., Liu S., Zhao N., Jiang X., Su M., Li Z.* Enhanced gasoline selectivity through Fischer–Tropsch synthesis on a bifunctional catalyst: Effects of active sites proximity and reaction temperature // *Chem. Engineering J.* 2021. V. 416. P. 129180. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129180>
 28. *Horáček J.* Fischer–Tropsch synthesis, the effect of promoters, catalyst support, and reaction conditions selection // *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. 2020. V. 151. P. 649–675. <https://doi.org/10.1007/s00706-020-02590-w>
 29. *Li Z., Wu L., Han D., Wu J.* Characterizations and product distribution of Co-based Fischer–Tropsch catalysts: A comparison of the incorporation manner // *Fuel*. 2018. V. 220. P. 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.004>
 30. *Cheng S., Mazonde B., Zhang G., Javed M., Dai P., Cao Y., Tu S., Wu J., Lu C., Xing C., Shan S.* Co-based MOR/ZSM-5 composite zeolites over a solvent-free synthesis strategy for improving gasoline selectivity // *Fuel*. 2018. V. 223. P. 354–359. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.042>
 31. *Асалиева Е.Ю., Кульчаковская Е.В., Синева Л.В., Мордкович В.З.* Влияние цеолита на синтез Фишера–Тропша в присутствии катализатора на основе скелетного кобальта // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 1. С. 76–82. <https://doi.org/10.31857/S0028242120010025> [*Asalieva E.Y., Kul'chakovskaya E. V., Sineva L. V., Mordkovich V. Z.* Effect of zeolite on Fischer–Tropsch Synthesis in the presence of a catalyst based on skeletal cobalt // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 1. P. 69–74. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010028>].
 32. *Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З.* Роль цеолита в синтезе Фишера–Тропша на кобальт-цеолитных катализаторах // *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 11. С. 1176–1189. <https://doi.org/10.1070/RCR4464> [*Sineva L.V., Asalieva E.Y., Mordkovich V.Z.* The role of zeolite in the Fischer–Tropsch synthesis over cobalt-zeolite catalysts // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. № 11. P. 1176–1189. <https://doi.org/10.1070/RCR4464>].
 33. *Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Бакун В.Г.* Опыт реализации технологии кобальтового катализатора синтеза углеводородов из СО и H₂ // *Катализ в промышленности*. 2016. № 1. С. 37–42. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2016-1-37-42> [*Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P., Bakun V.G.* Experience in introducing a cobalt catalyst technology for the synthesis of hydrocarbons from CO and H₂ // *Catalysis in Industry*. 2016. V. 8. № 2. P. 139–144. <https://doi.org/10.1134/S2070050416020070>].
 34. *Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Soromotin V.N., Zubkov I.N., Papeta O.P., Svetogorov R.D., Mitchenko S.A.* Preliminary evaluation of a commercially viable Co-based hybrid catalyst system in Fischer–Tropsch synthesis combined with hydroprocessing // *Catalysis Science & Technology*. 2020. V. 10. № 22. P. 7613–7629. <https://doi.org/10.1039/D0CY00975J>].
 35. *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 низкокостящего дизельного топлива на композитном кобальтсодержащем катализаторе // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 6. С. 809–812. <https://doi.org/10.7868/S0028242117060326> [*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. Chemistry*. 2017. V. 57. № 12. P. 1186–1189. <https://doi.org/10.1134/S0965544117060251>].

36. PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD). PDF-2 Release 2012. web site: www.icdd.com, 2014.
37. *Young R.A.* The Rietveld Method. Oxford University Press, 1995. 298 p.
38. *Schanke D., Vada S., Blekkan E.A., Hilmen A.M., Hoff A., Holmen A.H.* Study of Pt-promoted cobalt CO hydrogenation catalysts // *J. of Catalysis*. 1995. V. 156. № 1. P. 85–95. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1234>
39. *Xu D., Li W., Duan H., Ge Q., Xu H.* Reaction performance and characterization of Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch catalysts promoted with Pt, Pd and Ru // *Catalysis Letters*. 2005. V. 102. № 3–4. P. 229–235. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-5861-7>
40. *Peng G., Nana Y., Lei W., Xiaodong Z.* Database mining of zeolite structures // *Crystal Growth & Design*. 2017. V. 17. № 12. P. 6821–6835. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01410>
41. *Akhmedov V.M., Al-Khowaiter S.H.* Recent advances and future aspects in the selective isomerization of high *n*-alkanes // *Catalysis Reviews*. 2007. V. 49. № 1. P. 33–139. <https://doi.org/10.1080/01614940601128427>
42. *Weitkamp J.* Zeolites and catalysis // *Solid State Ionics*. 2000. V. 131. № 1–2. P. 175–188. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00632-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00632-9)
43. *Davis T.M., Drews T.O., Ramanan H., He C., Dong J., Schnablegger H., Katsoulakis M.A., Kokkoli E., McCormick A.V., Penn R.L., Tsapatsis M.* Mechanistic principles of nanoparticle evolution to zeolite crystals // *Nature Materials*. 2006. V. 5. P. 400–408. <https://doi.org/10.1038/nmat1636>
44. *Kibby C., Jothimurugesan K., Das T., Lacheen H.S., Rea T., Saxton R.J.* Chevron’s gas conversion catalysis-hybrid catalysts for wax-free Fischer–Tropsch synthesis // *Catalysis Today*. 2013. V. 215. P. 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.03.009>
45. *Rytter E., Holmen A.* Perspectives on the effect of water in cobalt Fischer–Tropsch synthesis // *ACS Catalysis*. 2017. V. 7. № 8. P. 5321–5328. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b0152>
46. *Bräuer P., Ng P.L., Situmorang O., Hitchcock I., D’Agostino C.* Effect of Al content on number and location of hydroxyl acid species in zeolites: a DRIFTS quantitative protocol without the need for molar extinction coefficients // *RSC Advances*. 2017. V. 7. № 3. P. 52604–52613. <https://doi.org/10.1039/C7RA10699H>
47. *Bräuer P., Situmorang O., Ng P.L., D’Agostino C.* Effect of Al content on the strength of terminal silanol species in ZSM-5 zeolite catalysts: A quantitative DRIFTS study without the use of molar extinction coefficients // *Physic. Chem. Chemical Physic.* 2018. V. 20. № 6. P. 4250–4262. <https://doi.org/10.1039/C7CP07826A>