УДК 542.973:662.75

СОВМЕЩЕННЫЙ СИНТЕЗ И ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ Со/SiO₂+ZSM-5+Al₂O₃, ПРОМОТИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ

© 2021 г. Р. Е. Яковенко^{1,*}, И. Н. Зубков¹, В. Г. Бакун¹, А. П. Савостьянов¹

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, Ростовская обл., Новочеркасск, 346428 Россия *E-mail: jakovenko39@gmail.com

> Поступила в редакцию 12 мая 2020 г. После доработки 1 февраля 2021 г. Принята к публикации 18 марта 2021 г.

Изучено влияние способа введения никеля на свойства гибридного кобальтового катализатора в совмещенном процессе синтеза Фишера–Тропша и гидрооблагораживания полученных продуктов. При температуре 240°C, давлении 2 МПа и объемной скорости подачи синтез-газа 1000 ч⁻¹ проведено сравнение каталитических показателей, определены углеводородный и фракционный состав продуктов, характеристики полученных топливных фракций. Установлено, что при введении никеля наибольшей гидрирующей способностью отличается катализатор с никельсодержащим цеолитным компонентом, полученным методом ионного обмена, изомеризующей – Co/SiO₂ + Ni(i)/HZSM-5 + Al₂O₃ с металлическим компонентом, формирующимся при совместном введении кобальта и никеля.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, гидрооблагораживание, гибридный кобальтовый катализатор, никель, состав продуктов, промотирование, свойства топлива

DOI: 10.31857/S0028242121030138

В настоящее время все более актуальным становится поиск альтернативных способов получения моторных топлив из ненефтяного сырья. Один из таких способов – технология GTL – переработка природного или попутного нефтяного газа в синтетические жидкие топлива (СЖТ) [1, 2]. Ключевой стадией в технологии GTL является синтез Фишера-Тропша (ФТ) – сложный каталитический процесс, который из смеси СО и Н₂ (синтез-газ) позволяет получать широкий спектр углеводородов (УВ): C₁-C₄ (углеводородный газ), C₅-C₁₀ (бензиновая фракция), С11-С18 (дизельная фракция) С₁₉-С₃₄ (парафин или мягкий воск) и С₃₅₊ (церезины или тяжелый воск). Протекает синтез ФТ на гетерогенных катализаторах, содержащих металлы VIII группы (железо, кобальт, никель или рутений), и включает сложную совокупность последовательных и параллельных превращений [3].

Однако коммерчески востребованными на практике по-прежнему остаются катализаторы на ос-

нове железа и кобальта. В условиях повышенного давления и температуры на железных катализаторах образуются в основном алкены, при повышенной скорости подачи синтез-газа – спирты [3, 4]. Продуктами синтеза на традиционных катализаторах Φ T на основе кобальта (Co/SiO₂, Co/Al₂O₃, Co/TiO₂) большей частью являются *н*-алканы, выход и состав которых напрямую зависят от условий процесса [4, 5]. Большое количество *н*-алканов в топливных фракциях (С5-С18) обуславливает низкое октановое число бензиновой фракции по исследовательскому методу (ОЧИ 60) и не соответствующие нормам низкотемпературные свойства дизельной фракции (температура помутнения +5°С). Для увеличения доли разветвленных алканов в топливных фракциях применяют гидрооблагораживание широкой фракции углеводородов, которое проводят на цеолитных катализаторах в среде водорода при давлении 3-6 МПа [6].

В настоящее время для получения топливных фракций с высокими эксплуатационными характеристиками в одну стадию из СО и H₂ разрабатываются бифункциональные (гибридные) катализаторы [7–9], которые объединяют в себе функции синтеза УВ (гидрирующие металлы) и их гидрооблагораживания (цеолиты или цеолитоподобные структуры, в условиях синтеза ФТ обладающие потенциалом для олигомеризации, гидрокрекинга, изомеризации, ароматизации и гидрирования УВ [10, 11]). Рассматривается комплекс технологических проблем, связанных с созданием и применением различных форм катализаторов (составных или структурированных) [12], классифицируемых по типу контакта между центрами синтеза ФТ и кислотными активными центрами на трех уровнях – реактор, частица катализатора и активная фаза [12–17]. По типу контактирования активных центров и способу приготовления выделяют группы нанесенных [10, 18–25], капсулированных [10, 26, 27] и смешанных катализаторов, различающихся способом загрузки смеси гранул катализатора [18, 19, 26, 28, 29] или являющихся гранулированной смесью компонентов и связующих веществ [30, 31]. Как отмечается в большинстве работ, эффективность получения компонентов топливных фракций хорошо коррелирует с близостью центров синтеза ФТ и кислотных участков и корректируется промотитрованием.

Ранее нами был разработан гибридный катализатор одностадийного синтеза УВ топливных фракций из СО и H₂ [32, 33]. Он представляет собой каталитическую систему, полученную смешением и последующим формованием порошков кобальтоалюмосиликагелевого катализатора синтеза ФТ [34], цеолита HZSM-5 [35] и бемита. Синтетическая нефть, полученная на данном катализаторе, содержит большое количество алкенов (> 40%), которые негативно влияют на эксплуатационные свойства моторных топлив. Снизить долю ненасыщенных УВ возможно путем добавления в катализатор дополнительных гидрирующих компонентов, например Pt, Pd, Ni. Наиболее привлекательным компонентом, в силу его доступности и дешевизны, является никель. Однако, в синтезе ФТ он проявляет собственную активность, катализируя в основном реакции с образованием легких УВ С₁-С₄. Важным остается определение способа введения никеля в гибридный катализатор, при котором он будет селективно гидрировать ненасыщенные УВ

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

и при этом практически не участвовать в реакциях синтеза ФТ.

Известно, что никель непригоден для получения длинноцепочечных УВ в синтезе ФТ, а образование карбонилов металла чаще всего рассматривается как основная причина активности никеля в реакции метанирования [36]. Условия эксплуатации большинства никелевых катализаторов на практике, как указывают авторы обзора об использовании никеля в качестве катализатора и промотора ФТ [37], весьма далеки от оптимальных параметров синтеза ФТ. Тем не менее, появление новых научных задач и экспериментальных возможностей актуализирует эту тематику исследований [38, 39]. Подбираются новые методы приготовления и активации катализаторов, условия эксплуатации, при которых образуются продукты заданного углеводородного состава, разрабатываются новые катализаторы, в том числе промотированные никелем. Рассматриваются биметаллические системы для селективного получения топливных смесей при меньшем количестве стадий [40, 41] или кобальт-никелевые на основе силикагеля, как перспективные в качестве компонентов бифункциональных катализаторов [42, 43], а также гибридные, например в виде кобальтсодержащего компонента и катализатора Ni/ZSM-5 в форме смешанного слоя или при послойной загрузке катализатора [44].

Цель настоящей работы — исследование влияния способа введение никеля в гибридный катализатор $Co/SiO_2 + ZSM-5 + Al_2O_3$ на его активность и селективность в совмещенном процессе синтеза и гидрооблагораживания УВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. Гибридные катализаторы готовили смешением порошков (<100 мкм) кобальтсодержащего (35 мас. %) и цеолитсодержащего ZSM-5 в Н-форме (30 мас. %) [35] компонентов катализаторов, а также связующего вещества – бемита ТН 80 (35 мас. %) компании «Sasol»; цеолитсодержащий компонент производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов». Для пластификации смеси порошков использовали водно-спиртовой раствор триэтиленгликоля с азотной кислотой (раствор азотной кислоты готовили внесением

		Концентра	пия. мас. %	Размер частиц,		$D^{a}, \%$
Катализатор	Состав катализатора			HM		
	-	Ni	Co	Co ₃ O ₄	Co ⁰	
1	$Co/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$	_	7.4	14.5	10.8	8.9
2	$Co-Ni/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$	1.0	7.0	15.3	11.5	8.4
3	$Co/SiO_2 + Ni/HZSM-5 + Al_2O_3$	1.1	7.2	13.1	9.8	9.8
4	$Co/SiO_2 + Ni(i)/HZSM-5 + Al_2O_3$	0.3	7.1	14.0	10.4	9.2

Таблица 1. Физико-химические свойства катализаторов

 ${}^{a}D^{*}$ – дисперсность металлического кобальта (Co⁰).

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 в смеси азотная кислота : триэтиленгликоль = 1 : 3). Гранулы катализаторов формовали методом экструзии, сушили 24 ч при комнатной температуре, 4 ч при температуре 80°С, 3 ч – при 100–150°С, затем прокаливали 4 ч при 400°С. Готовые гранулы катализаторов измельчали до частиц размером 1–2 мм. Полученные катализаторы соответствовали составу, мас. %: кобальт и промоторы – 36.6; цеолит HZSM-5 и никель – 36.6; $Al_2O_3 - 26.8$.

Гибридный исходный катализатор 1 соответствовал составу $Co/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$. В состав промотированных катализаторов никель вводили тремя способами: совместной пропиткой силикагеля нитратами кобальта и никеля при приготовлении кобальтсодержащего компонента (образец 2: $Co-Ni/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$); пропиткой цеолита HZSM-5 раствором нитрата никеля (образец 3: $Co/SiO_2 + Ni/HZSM-5 + Al_2O_3$); ионным обменом аммонийной формы цеолита ZSM-5 раствором нитрата никеля (образец 4: $Co-Al_2O_3/SiO_2 +$ $Ni(i)/HZSM-5 + Al_2O_3$).

Кобальтсодержащие компоненты катализаторов – Co/SiO₂ (20.3–21.1 мас. % Со с добавкой 1.0 Al₂O₃ мас. %) [34], разработанные для синтеза длинноцепочечных углеводородов, и Co–Ni/SiO₂ (20.0 мас.% Со и 1,0 мас.% Ni) готовили методом пропитки силикагеля марки КСКГ (ГОСТ 3956-76) производства ООО «Салаватский катализаторный завод» пропиточным раствором нитрата кобальта концентрацией 55%. Первый из них использовали для приготовления катализаторов 1 и 2, второй – 3 и 4 соответственно, табл. 1. При введении алюминия или никеля совместно с кобальтом в пропиточный раствор нитрата кобальта добавляли нитрат алюминия или никеля из расчета концентрации соли по 1.0 мас. % Al_2O_3 и Ni. Пропитку силикагеля осуществляли в течение 0.5 ч при температуре 70–80°С. После пропитки избыток раствора удаляли, а гранулы влажного катализатора подвергали термообработке по режиму: 80°С – 4 ч, 100–150°С – 3 ч, 350°С – 4 ч.

Пропитку и термообработку цеолита HZSM-5 осуществляли по методике, описанной выше, используя 10%-ный раствор нитрата никеля. Ионный обмен аммонийной формы цеолита проводили 0.5 М раствором нитрата никеля по стандартной методике [45] в течении 4 ч при 60°С и постоянном перемешивании. После ионного обмена раствор отфильтровывали, а цеолит промывали дистиллированной водой с температурой 60°С. Влажный порошок цеолита HZSM-5 подвергали термообработке по режиму: 80°С – 1 ч; 150°С – 4 ч, 500°С – 4 ч.

Исследования физико-химических и каталитических свойств. Содержание кобальта и никеля в катализаторах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФлА) на спектрометре ARLQUANT'X (Thermo Scientific, Швейцария) при следующих условиях: среда – воздух, тефлоновая подложка, эффективная площадь облучения 48.99 мм².

Рентгенофазовый анализ (РФА) катализаторов производили на дифрактометре Thermo Scientific ARL X'TRA Powder Diffractometer с монохроматизированным Cu K_{α} -излучением методом сканирования по точкам (шаг 0.01°, время накопления в точке 2 с) в интервале 2 θ от 5° до 80°. Определение качественного фазового состава было выполнено с помощью PDF-2 [46] в программном комплексе Crystallographica.

Обработку рентгенограмм проводили в программе FullProf, расчет среднего размера частиц Co_3O_4 [$d(Co_3O_4)$, нм] для характеристической линии со значением 20 равным 36.8° – по уравнению Шеррера [47]:

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

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 частиц кобальта $d(Co^0)$ выполняли с использованием формулы [48]:

$$d(\text{Co}^{0}) = d(\text{Co}_{3}\text{O}_{4}) \cdot 0.75$$

где $d(\text{Co}^0)$ – размер частиц кобальта, нм; $d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ – размер частиц оксида кобальта, нм.

Дисперсность металлического компонента(*D*,%) определяли по формуле [49]:

$$D = \frac{96}{d(\mathrm{Co}^0)}$$

Исследования катализаторов методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) проводили с использованием анализатора Micromeritics ChemiSorb 2750 с детектором по теплопроводности (ТСD). Образец массой 0.1–0.15 г помещали в кварцевый реактор, находящейся в термопрограммируемой печи. Перед ТПВ образец катализатора выдерживали в токе He (20 мл/мин) в течение 1 ч при температуре 200°С. Затем охлаждали до комнатной температуры и подавали смесь 10% H₂ и 90% N₂ (20 мл/мин). Исследования проводили в интервале температур 20–800°С со скоростью нагрева 20°С/мин.

Синтез УВ по методу ФТ проводили в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора (10 см³), разбавленном 30 см³ кварцевой крошки, при давлении 2.0 МПа. Перед началом каталитических испытаний исследуемые образцы восстанавливали в токе водорода в течение 1 ч при температуре 400°С и объемной скорости газа (ОСГ) 3000 ч⁻¹. Затем проводили активацию катализаторов синтез-газом с соотношением H₂/CO = 2 под давлением 2.0 МПа и ОСГ 1000 ч⁻¹ путем ступенчатого подъема температуры ($2.5^{\circ}C \cdot v^{-1}$) от 180°С

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

до температуры 240°С. Балансовые опыты проводили при постоянной температуре (240°С, градиент температуры по всему слою катализатора не превышал 3°С), ОСГ 1000 ч⁻¹, давлении 2.0 МПа в течение 70–90 ч непрерывной работы. Воспроизводимость полученных экспериментальных данных обеспечивалась метрологическим контролем реализуемых технологических параметров процесса, продолжительностью проводимых исследований. Погрешность в расчетах материальных балансов опытов не превышала 3.

Анализ состава газообразных продуктов синтеза осуществляли методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе «Кристалл 5000» (Хроматэк, Россия), оснащенном детектором по теплопроводности и двумя колонками: первая – Науsep R– использовалась для анализа углеводородов C_1 – C_5 и CO₂ (газ-носитель – гелий, расход – 15 мл·мин⁻¹); вторая – молекулярные сита NaX – предназначалась для анализа CO, H₂ и N₂ (газноситель – аргон, расход – 15 мл·мин⁻¹). Режим – температурно-программируемый со скоростью нагрева 8°С·мин⁻¹.

Состав полученных фракций УВ С₅₊ определяли методом капиллярной газожидкостной хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent GC 7890 (Agilent, США), снабженном квадрупольным масс-селективным детектором Agilent 5975С (ионизация электронным ударом, 70 эВ) и капиллярной колонкой HP-5-MS (30 м \times 0.25 мм \times 0.25 микром) с использованием газа-носителя гелия. Бензиновую, дизельную и парафиновую фракции анализировали, варьируя режим работы колонки, температуру испарителя и термостата, давление и скорость потока газа, условия температурно-программированного нагрева.

Конденсированные продукты синтеза перегоняли при атмосферном давлении, выделяя фракции: низкокипящую н.к.–180°С, высококипящую 180– 330°С и кубовый остаток (> 330°С). Предельную температуру фильтруемости дизельного топлива определяли на автоматическом аппарате ПТФ-ЛАБ-12 в соответствии с ГОСТ 22254-92.

Цетановый индекс был рассчитан по ISO 4264:2018 – «Нефтепродукты. Расчет цетанового индекса среднедистиллятных топлив с помощью уравнения с четырьмя переменными».



Рис. 1. Дифрактограммы катализаторов: $1 - Co/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$; $2 - Co-Ni/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$; $3 - Co/SiO_2 + Ni/HZSM-5 + Al_2O_3$; $4 - Co/SiO_2 + Ni(i)/HZSM-5 + Al_2O_3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика катализаторов. В табл. 1 приведены данные о составе и физико-химические свойствах исследуемых гибридных катализаторов. Содержание кобальта в катализаторах находится в пределах 7.1–7.4 мас. %.

Изучение катализаторов методом РФА в оксидной форме показало, что рентгенографическая картина для всех образцов однотипна (рис. 1). Оксидный предшественник активного компонента катализаторов содержит Co_3O_4 с кубической структурой шпинели (Fd3m), который обнаруживается в виде ряда рефлексов кристаллической фазы в диапазоне углов 20 18°–68°. Ввиду малого количества никеля фазы Al_2O_3 и NiO, кристаллизующиеся в виде кубической шпинели [46], не обнаружены, но потенциально могут присутствовать в катализаторах. Кроме того, для этих металлов характерно формирование смешанных оксидных фаз. Поскольку сходство в кристаллической структур Co_3O_4 , Al_2O_3 , NiO и смешанных структур типа NiCo₂O₄ известно [50], как и близость соответствующих дифракционных пиков, их идентификация в структуре катализаторов всегда затруднена. Как следствие, возможно искажение структуры Со₃O₄, которое способствует увеличению дефектности катализаторов и возникновению новых центров катализа; SiO₂ рентгеноаморфен. Рефлексы, относящиеся к фазе цеолита ZSM-5, наблюдаются в диапазоне углов 2°-12°. Фаза оксида алюминия, образующаяся при термическом разложении бемита, представлена рефлексами 20.3°, 29.5° и 52.0°. Размер частиц кобальта исходного катализатора, рассчитанный по уравнению Шеррера, составляет 10.8 нм. Введение никеля в состав металлического компонента катализатора совместно с кобальтом ведет к укрупнению (до 11.5 нм), а в состав цеолитного – уменьшению размера частиц кобальта.

Идентификацию поверхностных фаз, образующихся в процессе восстановления катализаторов, проводили методом ТПВ (рис. 2). В спектрах ТПВ всех катализаторов присутствуют два основных интенсивных пика восстановления с максимумами в области температур 321-355 и 393-451°C, которые относятся к последовательному восстановлению оксида кобальта Co₃O₄ до металлического кобальта Co⁰ [51] по уравнениям (1) и (2) и обозначены как пик 1 (Co₃O₄ \rightarrow CoO) и 2 (CoO \rightarrow Co⁰):

$$Co_3O_4 + H_2 \rightarrow 3CoO + H_2O, \tag{1}$$

$$CoO + H_2 \rightarrow Co^0 + H_2O.$$
 (2)

Установлено, что введение никеля в исследуемые гибридные катализаторы интенсифицирует процесс, снижая температуру восстановления катализаторов (табл. 2). Температурные максимумы пиков 1 и 2 на спектрах ТПВ катализаторов 2–4 уменьшаются на 25–30°С и 35–40°С. При этом способ введения никеля в состав катализаторов не оказывает значительного влияния, хотя пик 2 катализатора 4 и несколько смещен в высокотемпературную

Kama nunama n	Пик 1		Пик	C /C	
катализатор	температура, °С	площадь <i>S</i> ₁ , %	температура, °С	площадь <i>S</i> ₂ , %	s_2/s_1
$1. \text{ Co/SiO}_2 + \text{HZSM-5} + \text{Al}_2\text{O}_3$	355	27.0	451	73.0	2.70
2. Co $-Ni/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O$	326	28.3	411	71.7	2.53
3. $Co/SiO_2 + Ni/HZSM-5 + Al_2O_3$	326	26.4	410	73.6	2.79
4. $Co/SiO_2 + Ni(i)/HZSM-5 + Al_2O_3$	331	28.1	415	71.9	2.56

Таблица 2. Температурные максимумы пиков на спектрах ТПВ образцов катализаторов

область. Подобные закономерности обнаружены авторами в работах [52, 53].

Каталитические испытания образцов в процессе синтеза ФТ были проведены при температуре 240°С, давлении 2 МПа и ОСГ 1000 ч⁻¹. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Все представленные катализаторы активны в синтезе ФТ, конверсия СО изменяется в пределах 70.9–77.4 %. Введение никеля в катализатор 2 совместно с кобальтом и катализатор 3, полученный пропиткой цеолита, несколько снижает селективность и производительность катализаторов по УВ C_{5+} , способствует росту селективности по газообразным УВ C_1-C_4 . Очевидно, что никель в этом случае проявляет собственную активность в синтезе ФТ, катализируя, в основном, образование газообразных УВ. Наиболее существенно – при введении никеля в кобальтсодержащий компонент катализатора.

Максимальной производительностью по УВ С₅₊ характеризуется катализатор 4, в который никель введен в HZSM-5 методом ионного обмена. Увеличение производительности катализатора на фоне некоторого снижения селективности по газообразным продуктам синтеза указывает на промотирующее действие никеля в каталитической системе, полученной таким способом, даже при значительно меньшей (практически в 3–4 раза, в сравнении с другими катализаторами) концентрации металла.

Как известно, на классических нанесенных кобальтовых катализаторах на оксидных носителях (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂) содержание олефинов в продуктах синтеза обычно не превышает 5–10% [5]. Однако введение цеолита ZSM-5 в состав катализаторов способствует резкому увеличению выхода алкенов в продуктах синтеза C₅₊ в условиях синтеза при температуре 230–250°C. Такие закономерности об-



Рис. 2. Спектры ТПВ катализаторов: $1 - Co/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$; $2 - Co-Ni/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$; $3 - Co/SiO_2 + Ni/HZSM-5 + Al_2O_3$; $4 - Co/SiO_2 + Ni(i)/HZSM-5 + Al_2O_3$.

наружены многими авторами, например в работе [9] для содержащего цеолит ZSM-5 гибридного катализатора, в продуктах синтеза которого отношение алкен/*н*-алкан составляет 0.9.

В продуктах синтеза С5, полученных в присутствии исходного гибридного катализатора 1 и катализатора 2 с никелем в составе металлического компонента, количество н-алканов составляет порядка 37% (табл. 4). Суммарное количество алканов и алкенов различного строения для всех катализаторов с никелем находится на уровне 66-68% и 32-34% соответственно. При этом катализатор 2 отличает максимальная изомеризующая способность – количество образующихся изо-алканов и разветвленных алкенов в 1.3 и 1.2 раза выше, чем для исходного катализатора. Углеводороды, синтезированные на катализаторах 3 и 4 с никелем в составе цеолитсодержащего компонента, содержат порядка 47% н-алканов, наименьшие количество алкенов и имеют практически идентичные минимальные показатели изо/н и о/п.

Отметим, что наилучшие показатели в процессе синтеза ФТ при оптимальных показателях состава

Verezuperen	Конверсия	Селективность, %				Производительность,	
катализатор	CO, %	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂	кг/(м ³ _{кат} ·ч)	
1. $Co/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$	75.6	18.7	11.9	67.1	2.3	106.0	
2. Co $-Ni/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O$	70.9	19.4	14.6	62.9	3.1	89.5	
3. $Co/SiO_2 + Ni/HZSM-5 + Al_2O_3$	71.4	18.7	13.3	66.2	1.9	99.1	
4. $Co/SiO_2 + Ni(i)/HZSM-5 + Al_2O_3$	77.4	18.5	10.7	68.2	2.6	111.0	

Таблица 3. Результаты испытаний катализаторов в процессе синтеза ФТ

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

Катализатор	Группа углеводородов	Фракционный состав углеводородов, мас. %			Итого	<i>изо/н</i> а	0/Пб
		C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊			
$1. \text{ Co/SiO}_2 + \text{ HZSM-5} + \text{Al}_2\text{O}_3$	н-алканы	12.5	18.4	5.2	36.1	0.76	0.72
	изо-алканы	9.5	10.8	1.7	22.0		
	алкены	18.3	2.3	—	20.6		
	разв. алкены	14.0	7.3	—	21.3		
	итого	54.3	38.8	6.9	100		
2. Co $-Ni/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$	н-алканы	15.7	14.2	7.3	37.2	1.18	0.51
	изо-алканы	14.5	13.0	1.6	29.1		
	алкены	7.8	0.9	—	8.7		
	разв. алкены	19.7	5.3	_	25.0		
	ИТОГО	57.7	33.4	8.9	100		
3. $Co/SiO_2 + Ni/HZSM-5 + Al_2O_3$	н-алканы	13.5	25.5	8.1	47.1	0.73	0.50
	изо-алканы	6.4	10.9	2.1	19.4		
	алкены	8.1	2.6	—	10.7		
	разв. алкены	13.5	9.3	—	22.8		
	ИТОГО	41.5	48.3	10.2	100		
4. $Co/SiO_2 + Ni(i)/HZSM-5 + Al_2O_3$	н-алканы	18.6	20.9	7.0	46.5	0.70	0.45
	изо-алканы	7.2	11.9	3.2	22.3		
	алкены	9.7	2.7	—	12.4		
	разв. алкены	11.8	7.0	—	18.8		
	итого	47.3	42.5	10.2	100		

Таблица 4. Групповой и фракционный состав углеводородов С₅₊

^а отношение УВ нормального и изостроения.

^б отношение олефинов к парафинам.

топливных фракций среди исследованных катализаторов обеспечивает промотирование никелем методом ионного обмена при минимальном содержании металла в 0.3 мас. %. Можно предположить, что при ионном обмене распределение малого количества катионов во всей массе мелкодисперсного цеолита происходит равномерно, а при восстановлении катализаторов наблюдается миграция металла из объема кристаллов цеолитов на их внешнюю поверхность и образование фазы Me⁰, активно участвующей в комплексе реакций на поверхности гибридного катализатора [18].

Продукты синтеза всех катализаторов (табл. 4) на 90–93% состоят из УВ бензиновой (C_5-C_{10}) и дизельной ($C_{11}-C_{18}$) фракций. Доля непредельных УВ в составе двух топливных фракций для катализатора 1 составляет 59 и 25% соответственно. После введении никеля в катализатор 2 количество алкенов нормального и разветвленного строения в бензиновой фракции снижается на 20%, в дизельной – на 25%, а показатель о/п – в 1.4 раза. Существенно меняется фракционный состав получаемых продуктов катализатора 3: содержание бензиновой фракции уменьшается в 1.3 раза, дизельной фракции и длинноцепочечных УВ С₁₉₊ – увеличивается (С₁₉₊ в 1.5 раза). Наибольшей гидрирующей активностью обладает катализатор 4. Общее количество непредельных УВ, в сравнении с катализатором 1, снижается в 1.3 раза, в том числе в составе бензиновой фракции: алкенов нормального строения – в 1.9 раза, разветвленных продуктов – в 1.2 раза.

Таким образом, независимо от способа введения никеля в катализатор, скорость гидрирования непредельных УВ бензиновой фракции с нормальным строением углеродного скелета выше, чем скорость гидрирования разветвленных алкенов этой фракции. Возможно, гидрирование алкеновнормального строения термодинамически более выгодно.

Для сравнения вероятности протекания процессов гидрирования нормальных и разветвленных

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

Таблица 5. Свободная энергия Гиббса реакции гидрирования *н*-алкенов (1) и *изо*-алкенов (3) по данным квантово-химических расчетов в газовой фазе при 250°С и 2 МПа

K			
	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль
-CH ₃	+16.1	-15.4	0.7
$-C_3H_7$	-16.1	-15.4	0.7
-C ₁₀ H ₂₁	-16.0	-15.5	0.5

^a $\Delta\Delta G = \Delta G_{(3+H_2)\to 4} - \Delta G_{(1+H_2)\to 2}$.

алкенов с различным числом атомов углерода в молекуле в условиях синтеза ФТ были выполнены квантово-химические расчеты энергии Гиббса (рис. 3, табл. 5). Расчеты проведены в программном комплексе Gaussian'09 [54] в приближении теории DFT B3LYP/6-311++G(2d,2p) [55]. Характер стационарной точки поверхности потенциальной энергии (локальный минимум) был подтвержден вычислением матрицы Гессиана на том же уровне теории в гармоническом приближении. Все исходные (1, 3) и оптимизированные (2, 4) структуры имели только реальные частоты.

Определено, что расчетные значения энергии Гиббса гидрирования алкенов с нормальным и разветвлённым строением углеродного скелета имеют близкие значения (-16.1 и -15.4 ккал/моль). Однако термодинамически более выгодно гидрирование алкенов с нормальным строением углеродного скелета. Энергия Гиббса гидрирования алкенов с различной длиной углеродной цепи имеет практически одинаковые значения. Поэтому можно заключить, что состав продуктов синтеза, в первую очередь, определяется селективностью катализаторов.

Отдельные показатели качества углеводородов синтетических топливных фракций, полученных в присутствии катализатора 4, были проанализирова-



Рис. 3. Схема гидрирования алкенов в условиях синтеза ФТ.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

ны на соответствие требованиям технического регламента Таможенного союза (ТР ТС) № 013/2011 [56]. Результаты сравнения показателей представлены в табл. 6 и 7.

По основным экологическим характеристикам (содержание серы, бензола и ароматических углеводородов) полученная бензиновая фракция соответствует требованиям ТР ТС. Однако содержание олефинов существенно превышает требования регламента, поэтому это топливо будет необходимо подвергнуть дополнительному гидрированию.

В то же время по ряду показателей, важным для функционирования двигателя внутреннего сгорания, включая низкотемпературные, дизельная фракция продуктов синтеза соответствует требованиям ТР ТС, соединения серы и полициклические ароматические углеводороды полностью отсутствуют.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что способ введение никеля, как гидрирующего агента гибридного катализатора совмещенного процесса синтеза методом ФТ и гидрооблагорживания УВ, определяет его активность, групповой и фракционный состав полученных продуктов. Показано, что для получения качественного синтетического топлива предпочтительно использовать катализатор, в который никель введен в состав цеолитсодержащего компонента методом ионного обмена (содержание никеля 0.3 мас. %). При конверсии СО 77.4% производительность катализатора (содержание кобальта 7.1 мас. %) по продуктам С5+ составляет 111.0 кг/м³ кат. ч. Введение никеля в состав металлического компонента совместно с кобальтом снижает производительность и селективность катализатора по УВ С₅₊, стимулируя газообразование, что, по-видимому, связано с проявлением собственной активности никеля в синтезе ФТ.

2. Независимо от способа, включение никеля в состав катализаторов ведет к снижению количества образующихся непредельных УВ в продуктах синтеза (в 1.2–1.3 раза, в сравнении с исходным гибридным катализатором), а при введении в кобальсодержаший компонет катализатора обусловливает и изомеризующую способность (количество образующихся *изо*-алканов и разветвленных алке-

ЯКОВЕНКО и др.

Показатели	Требования технологического регламента ТС (класс 5)	Характеристики синтетической бензиновой фракции (н.к. –180°С)	
Массовая доля серы (мг/кг), не более	10	отс.	
Объемная доля бензола (%), не более	1	отс.	
Объемная доля углеводородов (%), не более:			
ароматических	35	отс.	
олефиновых	18	45	

Таблица 6.	Показатели	качества	синтетической	бензиновой	фракции
------------	------------	----------	---------------	------------	---------

Таблица 7	.Π	Іоказатели	качества	синтетической	дизельной	фракции

Показатели	Требования технологического регламента ТС (класс 5)	Характеристики синтетической дизельной фракции (180–320°С)	
Массовая доля серы (мг/кг), не более	10	отс.	
Температура вспышки в закрытом тигле (°С), не	30	57	
ниже			
Фракционный состав – 95 об. % перегоняется	360	315	
при температуре (°С), не выше			
Массовая доля полициклических ароматических	8	OTC.	
углеводородов (%), не более			
Цетановое число ^а , не менее	47	51	
Цетановый индекс	_	63	
Предельная температура фильтруемости (°С), не	-20	-21	
выше			

^а Качественная оценка, определено с помощью анализатора качества нефтепродуктов SHATOX SX-300.

нов максимально). УВ, синтезированные на катализаторах с никелем в составе цеолитсодержащего компонента, отличает наименьшие количество алкенов и минимальные показатели *изо/н* и о/п, а наибольшую гидрирующую способность имеет катализатор, в который никель введен методом ионного обмена (количество алкенов с нормальным строением углеродного скелета меньше в 1.9 раза, разветвленных алкенов – в 1.2 раза). Отметим, что скорость гидрирования непредельных УВ бензиновой фракции с нормальным строением углеродного скелета выше, чем скорость гидрирования разветвленных алкенов этой фракции.

3. Для выбранных экспериментальных условиях совмещенного процесса в результате квантово-химических расчетов определено, что величины энергии Гиббса реакций гидрирования алкенов с нормальным и разветвленным строением углеродного скелета имеют близкие значения. Однако термодинамически более выгодно гидрирование алкенов нормального строения. Энергия Гиббса для гидрирования алкенов с различной длинной углеводородной цепи имеет практически одинаковые значения. Таким образом, основным фактором, определяющим состав полученных продуктов, является селективность катализаторов.

4. Полученное синтетическое топливо проанализировано на соответствие показателям ТР ТС. Показано, что по ряду основных нормируемых характеристик дизельная топливная фракция соответствует требованиям регламента, в её составе полностью отсутствуют соединения серы и полициклические ароматические УВ. Синтетизированная бензиновая фракция удовлетворяет требованиям ТР ТС по экологическим характеристикам – содержанию серы, бензола и ароматических УВ. Однако, для снижения содержания олефинов, топливо потребуется подвергнуть легкому гидрированию.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Зубков Иван Николаевич, аспирант, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0828-3159

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты работы получены при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 19-73-00089) с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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. P. 265–271. https://doi.org/10.18321/ ectj662
- Tso W.W., Niziolek A.M., Onel O., Demirhan C.D., Floudas C.A., Pistikopoulos E.N. Enhancing natural gas-to-liquids (GTL) processes through chemical looping for syngas production: process synthesis and global optimization // Computers & Chemical Engineering. 2018. V. 113. P. 222–239. https://doi.org/10.1016/j. compchemeng.2018.03.003
- 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 // Chemical Reviews. 2007. V. 107. P. 1692–1744. https:// doi.org/10.1021/cr050972v
- Крылова А.Ю. Продукты синтеза Фишера–Тропша (обзор) // Химия твердого топлива. 2014. № 1. С. 23–36.
- Eliseev O.L., Savost'yanov A.P., Sulima S.I., Lapidus A.L. Recent development in heavy paraffin synthesis from CO and H₂ // Mendeleev Communications. 2018.
 V. 28. № 4. P. 345–351. https://doi.org/10.1016/j. mencom.2018.07.001
- Кихтянин О.В., Ечевский Г.В. Разработка катализатора Pt-SAPO-31 в процессах гидроизомеризации тяжелых углеводородных фракций // Катализ в промышленности. 2008. № 3. С. 47–53.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

- 7. Синева JI.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
- Chunxiang Z., George M.B. Gasoline selective Fischer– Tropsch synthesis in structured bifunctional catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 235. P. 92– 102. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.063
- Wang Y., Zhao W., Li Z., Wang H., Wu J., Li M., Hu Z., Wang Y., Huang J., Zhao Y. Application of mesoporous ZSM-5 as a support for Fischer–Tropsch cobalt catalysts // J. of Porous Materials. 2015. V. 22. P. 339–345. https:// doi.org/10.1007/s10934-014-9901-9
- 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
- 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 and Technology. 2014. V. 4. P. 893– 907. https://doi.org/10.1039/C3CY01021J
- Martínez A., Prieto G. The Application of Zeolites and Periodic Mesoporous Silicas in the Catalytic Conversion of Synthesis Gas // Topics in Catalysis. 2009. V. 52. P. 75–90. https://doi.org/10.1007/s11244-008-9138-4
- Zhang Q., Cheng K., Kang J., Deng W., Wang Y. Fischer– Tropsch catalysts for the production of hydrocarbon fuels with high selectivity // ChemSusChem. 2014. V. 7. P. 1251–1264. https://doi.org/10.1002/cssc.201300797
- Espinosa G., Domingueza J.M., Morales-Pachecob P., Tobona A., Aguilara M., Beniteza J. Catalytic behavior of Co/(Nanoβ-Zeolite) bifunctional catalysts for Fischer– Tropsch reactions // Catalysis Today. 2011. V. 166. P. 47–52. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.01.025
- Majewska J., Michalkiewicz B. Production of hydrogen and carbon nanomaterials from methane using Co/ZSM-5 catalyst // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 20. P. 8668–8678. https://doi. org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.097
- Lee D.-K., Kim D.-S., Kim T.-H., Lee Y.-K., Jeong S.-E., Le N.T., Cho M.-J., Henam S.D. Distribution of carbon deposits on reduced Co/Y-zeolite catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // Catalysis Today. 2010. V. 154. P. 237–243. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.053
- 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. P. 437– 457. https://doi.org/10.1515/revce-2018-0012
- Subramanian V., Zholobenko V., Cheng K., Lancelot C., Heyte Svetlana, Thuriot J., Paul S., Ordomsky V., Khodakov A. The Role of Steric Effects and Acidity in the Direct Synthesis of iso-Paraffins from Syngas on

Cobalt Zeolite Catalysts // ChemCatChem. 2016. V. 8. № 2. P. 380–389. https://doi.org/10.1002/cctc.201500777

- Nakanishi M., Uddin Md.A., Kato Y., Nishina Y., Hapipi A.M. Effects of preparation method on the properties of cobalt supported β-zeolite catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // Catalysis Today. 2017. V. 291. P. 124–132. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.017
- 20. Величкина Л.М., Восмерикова Л.Н., Коробицына Л.Л., Канашевич Д.А., Восмериков А.В., Абдиюсупов Г.Г. Влияние связующего вещества на физико-химические и каталитические свойства цеолитсодержащего катализатора // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2016. № 1. С. 13–19.
- Sartipi S., Parashar K., Makkee M., Gascon J., Kapteijn F. Breaking the Fischer–Tropsch synthesis selectivity: direct conversion of syngas to gasoline over hierarchical Co/H-ZSM-5 catalysts // Catalysis Science and Technology. 2013. V. 3. P. 572–575. https://doi. org/10.1039/C2CY20744C
- 22. Sartipi S., Alberts M., Meijerink M.J., Keller T.C., Prez-Ramrez J., Gascon J., Kapteijn F. Towards Liquid Fuels from Biosyngas: Effect of Zeolite Structure in Hierarchical-Zeolite-Supported Cobalt Catalysts // ChemSusChem. 2013. V. 6. P. 1646–1650. https://doi. org/10.1002/cssc.201300339
- Yao M., Yao N., Liu B., Li S., Xu L., Li X. Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio on the activities of CoRu/ZSM-5 Fischer–Tropsch synthesis catalysts // Catalysis Science & Technology. 2015. V. 5. P. 2821–2828. https://doi. org/10.1039/C5CY00017C
- Calleja G., Lucas A., Grieken R. Co/HZSM-5 catalyst for syngas conversion: influence of process variables // Fuel. 1995. V. 74. P. 445–451. https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)93480-2
- Dalil M., Sohrabi M., Royaee S.J. Application of nanosized cobalt on ZSM-5 zeolite as an active catalyst in Fischer–Tropsch synthesis // J. of Industrial and Engineering Chemistry. 2012. V. 18. P. 690–696. https:// doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.114
- 26. Lin Q., Yang G., Li X., Yoneyama Y., Wan H., Tsubaki N. A Catalyst for One-step isoparaffin production via Fischer–Tropsch synthesis: growth of a H-mordenite shell encapsulating a fused iron core // ChemCatChem. 2013. V. 5. P. 3101–3106. https://doi.org/10.1002/ cctc.201300336
- Chunxiang Z., George M.B. Gasoline selective Fischer– Tropsch synthesis in structured bifunctional catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 235. P. 92–102. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.063
- Osa A.R., Romero A., Díez-Ramírez J., Valverde J.L., Sánchez P. Influence of a zeolite-based cascade layer on Fischer–Tropsch Fuels Production over Silicon Carbide Supported Cobalt Catalyst // Topics in Catalysis. 2017.

V. 60. P. 1082–1093. https://doi.org/10.1007/s11244-017-0792-2

- 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
- 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
- 31. 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
- 32. 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 H₂ // Катализ в промышленности. 2019. Т. 19. № 3. С. 178–186. https://doi. org/10.18412/1816-0387-2019-3-178-186
- 33. Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Зубков И.Н., Непомнящих Е.В., Савостьянов А.П. Влияние состава синтез-газа на совмещенный процесс синтеза и гидрооблагораживания углеводородов из СО и H₂ // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 2. С. 235–244. https://doi.org/10.1134/S0453881119020163
- 34. 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 Al₂O₃ promoter on an efficiency of C₅₊ hydrocarbons formation over Co/SiO₂ catalysts via Fischer-Tropsch synthesis // Catalysis Today. 2017. V. 279. P. 107-114. https://doi. org/10.1016/j.cattod.2016.02.037
- 35. Шавалеев Д.А., Травкина О.С., Алехина И.Е., Эритейн А.С., Басимова Р.А., Павлов М.Л. Синтез и исследование физико-химических свойств каталитической системы на основе цеолита ZSM-5 // Вестник Башкирского университета. 2015. Т. 20. № 1. С. 58–65.
- 36. *Dry M.E.* The Fischer-Tropsch process: 1950–2000 // Catal. Today. 2002. V. 71. № 3–4. P. 227–241. https:// doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9
- Enger B.C., Holmen A. Nickel and Fischer–Tropsch synthesis // Catalysis Reviews: Science and Engineering. 2012. V. 54. № 4. P. 437–488. https://doi.org/10.1080/01 614940.2012.670088
- 38. *Rytter E., Skagseth T.H, Eri S., Sjestad A.O.* Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts Using Nickel Promoter as a Rhenium Substitute to Suppress Deactivation // Ind.

428

Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 4140–4148. https://doi. org/10.1021/ie100308f

- Enger B.C., Fossan Å.-L., Borg Ø., Rytter E., Holmen A.P. Modified alumina as catalyst support for cobalt in the Fischer-Tropsch synthesis // J. of Catalysis. 2011. V. 284. № 1. P. 9–22. https://doi.org/10.1016/j. jcat.2011.08.008
- Feyz M., Babakhanian A., Gholivand M.B. Catalytic performance and characterization of cobalt-nickel nano catalysts for CO hydrogenation // Korean J. Chem. Eng. 2013. V. 31. P. 37–44. https://doi.org/10.1007/s11814-013-0186-5
- Calderone V.R., Shiju N.R., Ferré D.C., Rothenberg G. Bimetallic catalysts for the Fischer–Tropsch reaction // GreenChem. 2011. V. 13. P. 1950–1959. https://doi. org/10.1039/C0GC00919A
- Ramasamy K.K., Gray M., Job H., Wang Y. Direct syngas hydrogenation over a Co–Ni bimetallic catalyst: Process parameter optimization // Chem. Engineering Science. 2015. V. 135. P. 266–273. https://doi.org/10.1016/j. ces.2015.03.064
- 43. Sun Y., Wei J., Zhang J.P., Yang G. Optimization using response surface methodology and kinetic study of Fischer–Tropsch synthesis using SiO₂ supported bimetallic Co-Ni catalyst // J. of Natural Gas Science and Engineering. 2016. V. 28. P. 173–183. https://doi. org/10.1016/j.jngse.2015.11.008
- Freitez A., Pabst K., Kraushaar-Czarnetzki B., Schaub G. Single-stage Fischer-Tropsch synthesis and hydroprocessing: the hydroprocessing performance of Ni/ZSM-5/γ-Al₂O₃ under Fischer-Tropsch conditions // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2011. V. 50. P. 13732–13741. https://doi.org/10.1021/ie201913s
- 45. Алхимов С.А., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н. Гибридные металл-цеолитные катализаторы синтеза Фишера–Тропша для получения фракции углеводородов С₅–С₁₈ // Катализ в промышленности. 2013. № 4. С. 16–20.
- PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD). PDF-2 Release 2012. https://www.icdd.com/pdf-2/
- 47. *Young R.A.* The Rietveld Method. Oxford University Press, 1995. 298 p.
- Schanke D., Vada S., Blekkan E.A., Hilmen A.M., Hoff A., Holmen A. Study of Pt-promoted cobalt CO hydrogenation catalysts // J. of Catalysis. 1995. V. 156. P. 85–95. https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1234
- 49. 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. P. 229–235. https://doi. org/10.1007/s10562-005-5861-7

- Chang J., Sun J., Xu C.H., Xu H., Gao L. Templatefree approach to synthesize hierarchical porous nickel cobaltoxides for supercapacitors // Nanoscale. 2012.
 V. 4. P. 6786–6791. https://doi.org/10.1039/ C2NR31725G
- Pardo-Tarifa F., Cabrera S., Sanchez-Dominguez M., Boutonnet M. Ce-promoted Co/Al₂O₃ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // Intern. J. of hydrogen energy. 2017. V. 42. № 15. P. 975–9765. https://doi. org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.056
- 52. Алхимов С.А., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н. Гибридные металл-цеолитные катализаторы синтеза Фишера–Тропша для получения фракции углеводородов С₅-С₁₈// Катализ в промышленности. 2013. № 4. С. 31–41.
- Martinelli M., Karuturi S.C., Garcia R., Watson C.D., Shafer W.D., Cronauer D.C., Kropf A.J., Marshall C.L., Jacobs G. Substitution of Co with Ni in Co/Al₂O₃ Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis // Catalysts. 2020. V. 10. P. 334–338. https://doi.org/10.3390/ catal10030334
- 54. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision D.01 Gaussian, Inc., Wallingford, CT:USA, 2009.
- Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. of Chemical Physics. 1993. V. 98. P. 5648–5652. https://doi.org/10.1063/1.464913
- 56. Технический регламент таможенного союза (ТР ТС 013/2011) «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» от 18 октября 2011г.