

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В КАТАЛИЗЕ ГАЗОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ: КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША.

ЧАСТЬ 2

Л.В. Синева, В.З. Мордкович, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов

Обзор посвящен перспективным направлениям в разработках Co катализаторов синтеза Фишера–Тропша. По мнению авторов, будущее в этой области принадлежит многофункциональным катализаторам. Сложности в применении существующих промышленных катализаторов связаны с отводом тепла реакции и медленным транспортом тяжелых продуктов. Проблема теплоотвода может быть решена введением теплопроводящей добавки, а массообмена – с помощью крекирующей функции цеолита. Совмещение этих функций в одной грануле позволяет улучшить каталитические характеристики и увеличить нагрузку на катализатор без потери стабильности.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, кобальтовые катализаторы, многофункциональные катализаторы, теплопроводящие добавки, цеолиты, теплообмен, массообмен

TRENDS IN GAS CHEMISTRY CATALYSIS: COBALT CATALYSTS FOR FISCHER–TROPSCH SYNTHESIS.

PART 2

L.V. Sineva, V.Z. Mordkovich, Technological institute for superhard and novel carbon materials

Current trends in the development of Co catalysts for Fischer–Tropsch synthesis are analyzed in this review. Improvement of conventional catalysts can be realized through the use of heat-conductive additives and/or zeolites as additional components. Higher productivity and stability can be reached.

Keywords: Fischer–Tropsch synthesis, cobalt catalyst, multifunctional catalyst, heat-conductive additive, zeolite, heat transport, mass transport

6. Цеолитсодержащие Co катализаторы СФТ

Идея совмещения функций металла, активного в синтезе Фишера–Тропша, и цеолита, активного в превращениях углеводородов, в одной каталитической системе для того, чтобы уйти от широкого распределения продуктов в соответствии с моделью Шульца–Флори–Андерсона, возникла в середине 1970 годов, а последние 10 лет приобрела большую популярность [5, 136–143]. Катализаторы, совмещающие активные центры образования углеводородов из CO и H₂ и превращения углеводородов, называют «бифункциональными» или «гибридными». Соотношение продуктов синтеза, полученных в присутствии таких катализаторов, определяется относительными скоростями реакций на кислотных и металлических центрах. Для оптимизации расположения активных центров СФТ и превращений углеводородов можно использовать различные способы: физически смешивать катализаторы СФТ с цеолитами, капсулировать их в цеолитную оболочку или наносить на цеолит активный в СФТ металл [144]. Менее популярным способом получения цеолит-содержащих катализаторов СФТ является формирование цеолита и активного металла со связующим в композиты. В качестве активного в СФТ компонента можно использовать скелетный металл (металл Реня) или металл, нанесенный на мелкодисперсный носитель — традиционный оксид. В таких системах активные центры цеолита более доступны для адсорбции угле-

водородов-продуктов СФТ без снижения интенсивности массообмена, а следовательно, и теплопередачи.

Следует отметить, что повышенное метанообразование (20–25 %), свойственное цеолитсодержащим катализаторам, не является поводом для отказа от бифункциональных катализаторов СФТ, поскольку при получении жидких углеводородов уже на выходе из реактора СФТ технология GTL сокращается на стадию гидропереработки продуктов, на которой образуются значительные количества метана и других газообразных углеводородов. А при создании цеолитсодержащего катализатора СФТ, обладающего высокой объемной производительностью (превышающей в 2–3 раза коммерчески реализованные), высокая по сравнению с синтезом восков (5–9%) селективность образования метана не будет оказывать отрицательного влияния на экономику процесса.

Цеолиты широко используются во многих промышленных процессах переработки углеводородов [145–148], поэтому существует много литературы, посвященной изучению их активности в превращениях углеводородов при температурах, значительно превышающих характерные для низкотемпературного СФТ. Данные об активности цеолитов в диапазоне температур 170–260°C, характерных для эксплуатации Co катализаторов, незначительны и разрознены. Тем не менее не вызывает сомнения, что состав синтетической нефти, полученной в присутствии

цеолит-содержащих катализаторов, во многом зависит от свойств цеолита [144].

Первоначально влияние цеолитов на распределение продуктов СФТ связывали только с молекулярно-ситовым эффектом. Однако вскоре стало ясно, что основное влияние оказывают кислотные центры цеолитов, на которых происходят вторичные превращения углеводородов СФТ, как минимум, гидрокрекинг и/или изомеризация. Предполагается, что изомеризация олефинов — первичных продуктов синтеза углеводородов из СО и H_2 — может протекать на кислотных центрах Бренстеда любой силы, а реакции олигомеризации, крекинга и спилловера водорода — на сильных кислотных центрах [146, 148]. Немаловажное значение имеет и доступность кислотных центров цеолитов для реадсорбции углеводородов [149–150].

Традиционные пропиточные катализаторы

Первые работы, связанные с использованием кобальт-цеолитных катализаторов в СФТ, были посвящены главным образом увеличению выхода изопарафинов для повышения октанового числа углеводородов C_5 – C_{10} . В нашей стране этой проблемой занимались в ИОХ РАН в лаборатории чл.-корр. А.Л. Лапидуса [5, 137, 139, 151–152]. Катализаторы готовили, как правило, соосаждением или пропиткой гранулированных цеолитов. Синтез проводили при атмосферном давлении в диапазоне 150–210°C. Выход изопарафинов C_{5+} при этом достигал 80%.

Пропиточные катализаторы вызывают наибольший интерес исследователей, поскольку активные центры двух типов в таких системах находятся в тесном контакте друг с другом, облегчая реадсорбцию продуктов синтеза и влияя на массообмен, а следовательно, и на каталитические характеристики системы и состав продуктов синтеза [153].

В работе [154] были изучены структурные и химические свойства, а также поведение в СФТ катализаторов, полученных пропиткой цеолитов HUSY, HBeta, HMordenite и HZSM-5 с модулями 13, 7, 27 и 16, соответственно, и содержащих 10 мас. % Со. Рентгеноструктурный анализ показал, что характерные картины для каждой цеолитной структуры сохранялись после добавления металла. Средний размер частиц Со зависел от структуры цеолита и увеличивался в ряду: Со/HBeta < Со/HUSY < Со/HMordenite < Со/H-ZSM-5. СФТ проводили в микрореакторах при 240°C и 10 бар; синтез-газ с соотношением $H_2/CO = 2$ подавали со скоростью 1287 ч⁻¹. Установлено, что активность всех катализаторов в СФТ выше полученной в присутствии катализатора 0,4%Ru–23,6%Со/ Al_2O_3 и снижается с увеличением средних значений размера кристаллитов, причем при снижении конверсии СО увеличивается селективность образования метана. Кроме того, авторы делают предположение о том, что образование углеводородов с более длинной цепью связано с наличием трехмерной системы пор и вторичной пористости, которые делают каталитические центры более доступными.

Авторы [155] описывают технологию Chevron Gas Conversion Catalysis (GCC™), основанную на использовании коммерчески жизнеспособного гибридного катализатора конверсии синтез-газа, содержащего как металл, активный в СФТ, так и цеолитный компонент (ZSM-5, ZSM-12) для получения жидких углеводородов из СО и

H_2 без необходимости последующей гидрообработки при высоком давлении. СФТ проводили в широком диапазоне температур, давлений и состава синтез-газа (205–235°C, 0,5–3,0 МПа, $H_2/CO = 1$ –2). Средний молекулярный вес углеводородов заметно снижался в присутствии цеолита ZSM-5, причем увеличивалась доля углеводородов C_1 – C_4 . В образовании дизельной фракции (C_9 – C_{10}) более активен был катализатор на основе цеолита ZSM-12. Авторы подчеркивают, что в присутствии гибридных катализаторов образование спиртов из СО и H_2 не наблюдалось, вероятно, в результате их дегидратации на центрах цеолита.

Авторы [156] изучали поведение в СФТ катализаторов Со/HZSM-5 с различным содержанием кобальта для оптимизации условий синтеза с целью получения максимальной селективности. Синтез проводили при 2 МПа в реакторе с неподвижным слоем катализатора. В результате были определены следующие оптимальные условия: 11,6 мас. % Со, $H_2/CO = 1,7$, объемная скорость газа 1,1 ч⁻¹, 240°C. На основании полученных данных была предложена кинетическая модель СФТ, основанная на карбидном механизме.

В работах [157–158] изучали влияние цеолита ZSM-5 и его модуля ($SiO_2/Al_2O_3 = 25, 50$ и 80) на свойства Со–Ru катализаторов, приготовленных пропиткой. Со наносили на цеолиты, предварительно пропитанные полиэтиленгликолем для осаждения большей части частиц Co_3O_4 на внешней поверхности носителя, что способствовало повышению степени восстановления Со. Содержание Со составляло 11 мас. %, а Ru — 0,1; размер частиц катализатора — 0,11–0,18 мкм. СФТ проводили при 250°C и 2 МПа; синтез-газ с соотношением $H_2/CO = 2$ подавали со скоростью, обеспечивающей конверсию СО более 50%. Показано, что во время пропитки цеолитов с модулем 25 и 50 протекало деалюминирование цеолитов. При этом в каркасе цеолита образовывались дефекты, которые взаимодействовали с СоО, приводя к образованию электронодефицитных участков Со⁰. Такие участки, по мнению авторов, способствуют сильной адсорбции H_2 , что приводит к низкой активности в СФТ. Увеличение модуля цеолита до 80 позволило значительно снизить деалюминирование при приготовлении катализатора. Полученный катализатор отличался высокой активностью, но был низкоселективным в образовании углеводородов бензинового фракции.

Авторы [159] предлагают повысить активность пропиточного катализатора Со/HZSM-5 в образовании углеводородов бензинового ряда промотированием Ru и Ni. СФТ проводили при 2 МПа, $H_2/CO = 2$ и скорости газа 1500 ч⁻¹. Конверсия СО возрастала в ряду Со/HZSM-5 < Ru–Со/HZSM-5 < Ni–Со/HZSM-5, причем в присутствии последнего была достигнута при температуре синтеза на 16°C ниже, чем в присутствии Ru–Со/HZSM-5. Полученные результаты объясняются увеличением степени восстановления Со и снижением силы кислотных центров при промотировании. Отмечается, что повысилась не только активность в образовании углеводородов бензинового ряда, но и доля изопарафинов.

В работе [160] для селективного получения углеводородов бензинового ряда из СО и H_2 пропиточный катализатор Со/ZSM-5 ($Si/Al = 25$) промотировали Ru, Pt и La. СФТ проводили в реакторе с неподвижным слоем при 240°C, 2,0 МПа и скорости газа = 3000 мл/г_{кат}/ч ($H_2/CO = 2$). Повышение

активности и селективности катализатора, промотированного Pt, в образовании углеводородов бензинового ряда, как и в предыдущем исследовании, объясняется наличием слабых кислотных центров и высокой степенью восстановления Co, полученных благодаря большому объему пор с большим диаметром и малых размеров частиц Co.

Добавление цеолита ZSM-5 с модулем $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ (Z5) к катализатору Co/SBA-15 (S15) привело к увеличению селективности образования углеводородов $\text{C}_5\text{--C}_{11}$ с 34 до 44% в синтезе при 240 °C, 2 МПа и скорости газа 1000 ч⁻¹ [161]. Авторы также отмечают хорошую каталитическую стабильность катализатора Co/(S15 + Z5), полученного пропиткой смеси SBA-15 и ZSM-5 (1:1), которую объясняют синергетическим эффектом гидрогенолиза и крекинга, который подавил образование кокса. Показано, что на катализаторах с SBA-15 в качестве носителя основным видом кобальта был Co_3O_4 с небольшим размером кристаллов и высокой дисперсностью, а с ZSM-5 — CoO с сильным взаимодействием с носителем и Co_3O_4 с большим размером частиц и низкой дисперсностью. Оптимальные соотношения $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ и размер кристаллитов Co_3O_4 способствовали увеличению селективности образования углеводородов $\text{C}_{12}\text{--C}_{22}$ с 27 до 40%.

В работе [162] изучали влияние цеолита HZSM-5 с модулем 40, введенного в состав носителя кобальтового катализатора, на его каталитические и физико-химические свойства. Синтез проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (10 см³), разбавленного кварцем в объемном соотношении 3:1, при 2 МПа. Температуру повышали со 180 до 240 °C со скоростью 2,5°С/мин, выдерживая при 240°С в течение 100 ч, объемную скорость синтез-газа ($\text{CO}:\text{H}_2$ (мольн.) = 2) поддерживали 1000 ч⁻¹. Показано, что активность катализатора Co/(Al_2O_3 -ZSM-5) зависит от числа активных Co центров, дисперсности кристаллитов кобальта и кислотности поверхности. В частности, повышение кислотности приводит к увеличению селективности образования длинноцепочечных углеводородов и снижению активности и производительности катализатора, что авторы объясняют диффузионными ограничениями между центрами синтеза и превращений углеводородов с участием водорода. Кроме того, авторы заявляют о возможности использования катализатора в трубчатых реакторах благодаря высокой механической прочности, однако в промышленности не работают с катализаторным слоем, содержащим трехкратный избыток кварца, поскольку это снижает производительность объема реактора.

В [163] кобальт в количестве 7,5, 10, 15 и 20 мас. % нанесли пропиткой на наноразмерный цеолит Beta с модулем 50 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). Все катализаторы были активны в СФТ в реакторе с неподвижным слоем. В отличие от кобальтовых катализаторов на основе цеолитов другого типа, катализаторы на основе цеолита Beta были активны в изомеризации уже при 220°С ($P = 10 \text{ кг/см}^2$), что авторы связывают с малым размером кристаллитов цеолита. Установлена также зависимость активности катализаторов от размеров кристаллитов Co. Предполагается, что мелкодисперсные частицы кобальта сильно взаимодействуют с внешней поверхностью цеолита Beta, вызывая частичное отравление кислотных центров и снижая долю изопарафинов. Катализаторы, которые содержат относительно большие метал-

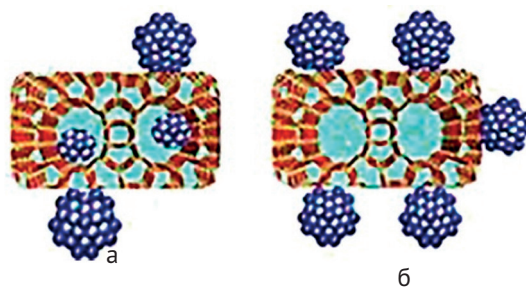


Рис. 4. Расположение Co в H-форме цеолита BEA (а) и Na-форме (б) [164]

лические частицы с низкой поверхностью металла, менее активны в СФТ, но при этом кислотные центры цеолита являются относительно «свободными» для протекания реакций изомеризации. Таким образом, нанесенные катализаторы Co/Beta являются бифункциональными: частицы металла и кислотные центры носителя совмещают в одном катализаторе функции конверсии синтез-газа и реакции изомеризации.

Распределение кобальта между внешней поверхностью и микропорами и кислотность крупнопористого цеолита BEA контролировали путем выбора последовательности процедур пропитки и ионного обмена [164]. Более высокая концентрация ионообменного кобальта наблюдалась в катализаторе, полученном ионным обменом H-формы цеолита. Наличие Na^+ вместо H^+ в обменных позициях решетки цеолита способствовало осаждению кобальта на внешней поверхности (рис. 4). СФТ проводили при 20 бар, соотношении $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ и скорости синтез-газа 66 л/(г_{кт}·ч). Авторы отметили, что более высокие скорости реакции наблюдались на катализаторах, которые не содержали ионов кобальта в решетке цеолита. Более того, низкая селективность по метану, высокая селективность по длинноцепочечным углеводородам и высокая доля изомеров были получены, когда частицы кобальта находились на внешней поверхности цеолита, а кислотные центры — внутри микропор цеолита BEA.

Ранее эта группа ученых опубликовала результаты исследования влияния локализации Co, структуры и кислотности цеолита на производительность промотированных платиной бифункциональных катализаторов, содержащих ZSM-5, MOR и BEA, в процессе получения изопарафинов из CO и H_2 [165]. Катализаторы готовили двумя способами: пропиткой и смешением обычного катализатора СФТ (Co/ SiO_2) с цеолитом. Показано, что увеличение размера пор и открытого характера структуры цеолита от ZSM-5 до BEA привело к увеличению доли Co, находящейся внутри пор катализаторов, полученных пропиткой. На каталитические свойства большое влияние оказывали кислотность цеолита, структура пор и распределение Co между порами и внешней поверхностью. Установлено, что селективность в образовании короткоцепочечных изопарафинов зависит главным образом от кислотности цеолита, а длинноцепочечных — от стерических эффектов.

В работах [166–169] показано, что активность и производительность катализаторов, содержащих 20 мас.% Co и цеолит в H-форме, не находятся в прямой зависимости, то есть для получения высокопроизводительного гранулиро-

ванного катализатора недостаточно только увеличить его активность. Показано, что основная роль цеолита заключается в снижении среднего молекулярного веса образующихся углеводородов. Авторы предполагают, что состав продуктов синтеза зависит от соотношения скоростей реакций на кислотных и металлических центрах и определяется скоростью транспорта продуктов между ними, который в свою очередь зависит от расстояния между ними и свойств цеолита в составе катализатора. Синтез проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем неразбавленного гранулированного катализатора ($2,5 \text{ см}^3$) при 2 МПа и объемной скорости газа $1000\text{--}6000 \text{ ч}^{-1}$, повышая температуру синтеза со 170 до 260°C на $3\text{--}10^\circ\text{C}$ каждые 6 ч.

В качестве носителя Co катализатора СФТ с повышенной селективностью в отношении образования углеводородов бензинового ряда используют и менее распространенные цеолиты, например, канкринит (CAN) [170]. Выбор этого цеолита связан с его структурой: он характеризуется широкими одномерными каналами, что, по мнению авторов, облегчает диффузию первичных продуктов СФТ к кислотным центрам цеолита. Кроме того, наибольшая селективность образования целевых продуктов (78%) получена в присутствии катализатора на основе Na-формы канкринита, что объясняется наличием слабых кислотных центров.

Гидрирование CO при 1 атм, $220\text{--}280^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ и скорости газа 1200 ч^{-1} в присутствии кобальтовых катализаторов на основе катионной формы цеолитов исследовано в [171]. Катализаторы были приготовлены пропиткой цеолитов NaA, NaX, NaY, KL и NaMordenite. С помощью термо-программированного восстановления показано, что чем сильнее взаимодействие металл-цеолит, тем выше соотношение CO/H_2 , а активность и селективность катализаторов зависят от комплекса факторов: структуры цеолита, отношения Si/Al и свойств катиона. Активность катализаторов в гидрировании CO снижалась в ряду: $\text{Co/KL} > \text{Co/NaX} > \text{Co/NaY} > \text{Co/NaMordenite} > \text{Co/NaA}$.

Катализаторы на основе мезопористых цеолитов

В работе [172] показано, что в присутствии катализатора $10\%\text{Co/HZSM-5}$ из CO и H_2 ($220\text{--}240^\circ\text{C}$, 1,5 МПа, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$) образуются углеводороды, молекулярно-массовое распределение которых не подчиняется модели Шульца-Флори-Андерсона. Авторы установили, что для эффективного превращения углеводородов необходимо наличие в цеолите мезопор, чтобы снять диффузионные ограничения. Мезоструктуры были созданы в кристаллитах HZSM-5 последовательными обработками основанием и кислотой. Первая способствует образованию пор, которые размером и объемом близки к аморфному SiO_2 , а вторая удаляет внешешеточный алюминий, все это приводит к увеличению активности катализатора СФТ. Модельные кислотно-катализируемые реакции и снижение дезактивации кислотных центров цеолита подтвердили, что гидрокрекинг первичных углеводородов СФТ в цеолите способствует повышению селективности образования углеводородов $\text{C}_5\text{--C}_{11}$. С другой стороны, сильное взаимодействие Co-цеолит, обнаруженное с помощью ТПВ (термопрограммированного восстановления), приводит к стабилизации низкоординированных центров Co (по ИК-спектрам адсорбированного

CO) и к более высокой селективности образования метана. Изучение превращений n-гексана на таком катализаторе позволило авторам предположить, что повышенное метанообразование связано с высокой активностью катализатора в реакциях гидрирования и гидрогенолиза на таких координационно ненасыщенных центрах Co.

Следует отметить, что последние 5 лет создание мезопор в структуре цеолита (и не только) в дополнение к микропорам — так называемой иерархической системы пор — стало популярным направлением в разработке новых бифункциональных катализаторов СФТ. Так, в работе [173] при синтезе цеолита HZSM-5 был использован пропиленоксид для получения комбинированной микро- и мезопористой поверхности. Действительно, объем мезопор цеолита увеличился в 2,5 раза, при этом размер кристаллитов Co_3O_4 снизился с 16,1 до 12,7 нм, а кислотность — увеличилась с 2,02 до 2,26 ммоль/г. На цеолит пропиткой наносили 10 мас.% кобальта. Авторы полагают, что именно наличие мезопор способствовало увеличению конверсии CO (с 76 до 79%), селективности образования углеводородов $\text{C}_5\text{--C}_{11}$ (с 56,6 до 65,4) и соотношения изопарафин/n-парафин в углеводородах C_{4+} (с 0,5 до 0,82) в синтезе при 240°C и 1 МПа.

Влияние мезопор на дисперсность Co, структурные свойства цеолита ZSM-5, его кристалличность, плотность кислотных центров и поведение катализатора Co/ZSM-5 в СФТ было изучено в работе [174]. Присутствие мезопор повышало дисперсность частиц Co и кислотность цеолита, способствуя росту конверсии CO и изомеризации углеводородов СФТ. При этом сокращалось расстояние между активными центрами Co и цеолита. Однако авторы делают вывод, что мезопоры не снижают диффузионные ограничения и не способствуют интенсификации массообмена реагентов и промежуточных соединений во время СФТ.

Напротив, в статье [175] повышенная селективность в образовании разветвленных углеводородов, полученных в присутствии Co, на мезопористом цеолите ZSM-5 объясняется снижением диффузионных ограничений, способствующих транспорту изомеров и предотвращению их крекинга. Катализаторы были приготовлены с использованием углеродных нанотрубок в качестве матрицы при синтезе цеолита. Использование чистых углеродных нанотрубок привело лишь к незначительному увеличению мезопористости цеолита, а углеродных нанотрубок, пропитанных кобальтом, — резко изменило морфологию и структуру цеолита: объем мезопор такого цеолита увеличился в 3–4 раза. Катализаторы, приготовленные с использованием пропитанных кобальтом углеродных нанотрубок в качестве матриц, были в 5–8 раз более активными в СФТ по сравнению с катализаторами, приготовленными обычной пропиткой.

Авторы [176] также считают, что мезопористая структура иерархического ZSM-5, использованного для приготовления пропиточного Co катализатора СФТ, способствует интенсификации массообмена, что приводит к повышению активности в СФТ, снижению селективности образования метана и повышению — углеводородов $\text{C}_5\text{--C}_{20}$, которая достигала 70%. А в работе [177] в качестве носителя для кобальтового катализатора СФТ предлагают использовать наногубку, состоящую из неупорядоченной сети нанослоев

цеолита MFI толщиной 2,5 нм и имеющих узкое распределение мезопор с максимумом 4 нм. Частицы кобальта, нанесенные на такую структуру, характеризующуюся большим объемом мезопор (0,5 см³/г), также имели узкое распределение с максимумом 4 нм и были устойчивы к агломерации. Такой катализатор был селективен в образовании разветвленных углеводородов C₅–C₁₁ и характеризовался высокой стабильностью, что авторы объясняют коротким диффузионным расстоянием в тонких цеолитных каркасах.

В работе [178] в качестве носителя для приготовления Co катализатора СФТ предлагается использовать мезопористые H-ZSM-5-углеродные композиты, полученные осаждением пиролитического углерода на свежесинтезированный цеолит. Такой прием позволил увеличить активность катализатора в СФТ и селективность в образовании углеводородов C₅–C₉ и снизить селективность в образовании углеводородов C₁–C₂. Авторы это объясняют более слабым взаимодействием металл-носитель (по данным XPS), что приводит к более высокой степени восстановления Co. Кроме того, частичная дезактивация центров Бренстеда при осаждении пиролитического углерода позволяет управлять кислотностью цеолита, а следовательно, и составом продуктов.

Авторы [179] исследовали возможность получения из синтез-газа углеводородов бензинового ряда с селективностью до 70% и соотношением изо-/н- = 2,3 в присутствии кобальтовых наночастиц, нанесенных на мезопористый H-ZSM-5. На основании полученных результатов был сделан вывод, что кислотные центры Бренстеда катализируют гидрокрекинг/изомеризацию тяжелых углеводородов, образующихся на наночастицах Co, а мезопористость способствует подавлению образования легких углеводородов C₁–C₄. Кроме того, используя н-гексадекан в качестве модельного соединения, было установлено, что и кислотность, и мезопористость играют ключевую роль в контроле глубины протекания гидрокрекинга, способствуя повышению селективности образования углеводородов C₅–C₁₁.

В работе [180] было показано, что кобальтовый катализатор на основе мезопористого цеолита ZSM-5 с бимодальной структурой и средней кислотностью был более селективен в образовании углеводородов C₅–C₁₈ при относительно низком метанообразовании по сравнению с Co, нанесенным на обычный ZSM-5. При этом заметно снижалась скорость дезактивации катализатора.

В [181] последовательная обработка щелочью и кислотой была использована для получения мезопористого цеолита HY с модулем 3, на который затем наносили 10% Co. СФТ проводили в проточном реакторе с фиксированным слоем при 260°C и 1 МПа, используя синтез-газ с соотношением H₂/CO = 2. Интересно отметить, что в результате кислотно-щелочной обработки увеличение объема мезопор с 0,1 до 0,29 см³ происходит за счет потери кристалличности, которая снижается со 100 до 48%. При этом бренстедовская кислотность, измеренная по пиридину ИК-спектроскопией, снижается почти на порядок, а льюисовская — в 1,3 раза. Увеличивается только низкотемпературный пик льюисовской кислотности и в некоторой степени — отношение центров Бренстеда/Льюиса. Все это привело к увеличению

конверсии CO, селективности образования углеводородов C₅–C₁₁ и изопарафинов.

Авторы [182–183] считают, что селективность образования углеводородов дизельной фракции при низкой селективности метанообразования можно повысить, контролируя гидрогенолиз размером частиц кобальта в катализаторе на основе мезопористого цеолита Y. Цеолит Y был выбран благодаря более слабой кислотности, чем ZSM-5. Кобальт наносили пропиткой и инфильтрацией из расплава. СФТ проводили в присутствии катализаторов, содержащих 15 мас.% Co и цеолит Y в H- и Na-формах при 230°C, 2 МПа, соотношении H₂/CO = 1:1 и скорости газа 20 мл/мин в течение 12 ч. Наиболее селективным в образовании углеводородов C₁₀–C₂₀ (60%) был катализатор на основе мезопористого цеолита NaY, полученный инфильтрацией из расплава и характеризующийся размерами кристаллитов Co = 8,4 нм и мезопор = 15 нм. Промотирование такого катализатора Mn привело к повышению селективности образования углеводородов C₁₀–C₂₀ до 65%. Результаты подтверждаются данными модельной реакции гидрогенолиза гексадекана в присутствии полученных катализаторов в условиях, аналогичных СФТ.

Однако получение мезопор обработкой щелочью подходит не для всех структурных типов цеолитов. Так, в [184] мезопористый цеолит Beta получали обработкой щелочью, однако условия такой обработки, используемые при получении мезопор в других структурных типах цеолитов, оказались чересчур жесткими для цеолита HBeta и не позволили получить контролируемую мезопористость. Авторы делают вывод, что необходимым условием для успешного управления мезопористой структурой цеолита при помощи щелочной обработки является высокая стабильность каркаса.

Мезопористый цеолит Beta в качестве носителя для пропиточного Co катализатора СФТ использовали в [185] для прямого синтеза изопарафинов из CO и H₂. Мезопоры формировали при получении цеолита кристаллизацией, сопровождаемой обработкой паром. Предполагается, что повышенная селективность в реакции изомеризации связана с наноразмерами кристаллов и иерархической микро-мезо-макропористой структурой цеолита Beta, которая снижает диффузионные ограничения.

В [186] мезопористый цеолит Beta получали гидротермальной обработкой при 140°C в течение 192 часов с последующим диспергированием в растворе цетилтриметиламмонийбромидом при pH = 9,5. Полученный материал подвергался новой гидротермальной обработке при 140°C в течение 48 часов. 5 и 10 мас.% Co наносили пропиткой. Мезопористость носителя и увеличение количества Co привели к снижению удельной площади поверхности и образованию более крупных частиц оксида кобальта при низком взаимодействии с подложкой, которые легче восстанавливаются и проявляют высокую активность в СФТ. Авторы отметили, что при этом снижается соотношение олефин/парафин в продуктах реакции.

Несмотря на утверждение, что создать контролируемую мезопористость обработкой щелочью цеолита Beta невозможно [184], в работе [187] полученные таким образом мезопористые цеолиты Beta в H- и Na-формах были использованы в качестве носителей Ru катализатора СФТ.

Это способствовало снижению селективности образования метана и углеводородов C_{12+} , причем селективность образования углеводородов C_5-C_{11} зависела от концентрации раствора NaOH, используемого для получения мезопористости.

Другие структурные типы цеолитов менее популярны у исследователей, занимающихся катализаторами СФТ. Так, в работах [188–189] в качестве носителя для Co катализатора предлагается использовать мезопористый цеолит ZSM-120. Катализатор на основе цеолита с модулем Si/Al = 80 был селективен в образовании углеводородов дизельной фракции. Авторы обнаружили, что щелочная обработка не только создает иерархическую структуру, но также может определять степень взаимодействия кобальт-носитель. Предполагается, что при обработке цеолита щелочью происходит образование фазы $\alpha-SiO_2$, которая способствует усилению взаимодействия кобальт-носитель. Это приводит к снижению активности катализатора в СФТ и увеличению селективности образования метана.

Катализаторы ядро-оболочка

J. Bao и N. Tsubaki в работе [190] обсуждают достижения последнего десятилетия в разработке эффективных каталитических систем для СФТ. По их мнению, существуют два успешных примера таких разработок: бимодальный катализатор, содержащий мезопоры, и катализатор ядро-оболочка. Размер и количество мезопор бимодальных катализаторов можно успешно контролировать при приготовлении, например, варьируя концентрацию щелочи при обработке цеолитов. Экспериментальные исследования и математическое моделирование показали, что бимодальная структура пор может повысить активность СФТ за счет повышения скорости диффузии в больших порах и более высокой дисперсности частиц активного металла благодаря увеличению активной поверхности. Катализаторы ядро-оболочка получают нанесением цеолитной мембраны на поверхность предварительно сформированной каталитической гранулы. Катализаторы показывают отличные показатели в прямом синтезе изопарафинов из CO и H_2 . При этом образование тяжелых углеводородов полностью подавляется.

Публикации, посвященные разработке бифункциональных катализаторов СФТ на основе мезопористых цеолитов, были рассмотрены выше, поэтому остановимся на катализаторах типа ядро-оболочка.

В [191] кобальтовые кластеры внутри каналов мезопористого цеолита H-ZSM-5 получали с использованием мезопористого углерода в качестве теплоты (рис. 5). Катализатор содержал 10 мас. % Co, а СФТ проводили при 260 °С, P = 1 МПа и $H_2/CO = 2$. Мезопоры цеолита H-ZSM-5, полученного таким способом, обеспечивали высокую скорость диффузии реагентов, а его кислотные центры — молекулярно-массовое распределение продуктов, отличающееся от распределения Шульца–Фло-

ри–Андерсона, что приводило к повышению селективности образования изопарафинов. Однако конверсия CO при этом не превышала 25%.

Сферический кобальтовый катализатор со структурой агрегированных стержней был получен гидротермальным синтезом цеолита HZSM-5 на поверхности катализатора Co/SBA-15 [192]. Полученный катализатор представлял собой однородные по размеру цеолитные микросферы диаметром 0,5–1 мкм, состоящие из послойной структуры с шириной слоев 30–40 нм. Авторы полагают, что конверсия CO 79,6% и селективность образования изопарафинов 30,9% были достигнуты благодаря более быстрому доступу к активным центрам в микропорах, расположенных в структуре из агрегированных наностержней с каналами мезопор, что обеспечивало более эффективный гидрокрекинг и изомеризацию первичных углеводородов.

В работе [37] этих же авторов капсулированные Co катализаторы для прямого получения изопарафинов из CO и H_2 предлагается получать либо ступенчатым гидротермальным синтезом, либо методом физической адгезии. В качестве ядра использовали катализатор 10%Co/SiO₂, а оболочки — цеолит H-ZSM-5. Оба катализатора были активны в одностадийном получении легких изопарафинов с высокой селективностью, однако авторы считают, что метод физической адгезии является более перспективным для масштабирования благодаря своей экономичности и надежности.

Авторы [193] также капсулировали катализатор Co/SiO₂ в оболочку из HZSM-5 гидротермальным синтезом для получения углеводородов бензинового ряда прямым СФТ. Полученный катализатор был более селективен в образовании углеводородов C_5-C_{11} , чем физическая смесь Co/SiO₂ и Co/HZSM-5, что объясняется расположением активных центров, быстрой диффузией и правильно сформированными кислотными центрами. Показано, что условия гидротермального синтеза оказывают влияние на каталитические показатели катализатора ядро-оболочка.

В работе [194] предложен другой способ получения наноструктурированного капсулированного кобальтового катализатора для совмещения функций катализатора СФТ и гидрообработки. Согласно этому способу мелкодисперсный Co₃O₄ заключают в оболочку из SiO₂, а уже сверху — цеолит ZSM-5. Полученная каталитическая система была активна в комбинированном процессе СФТ и крекинга, о

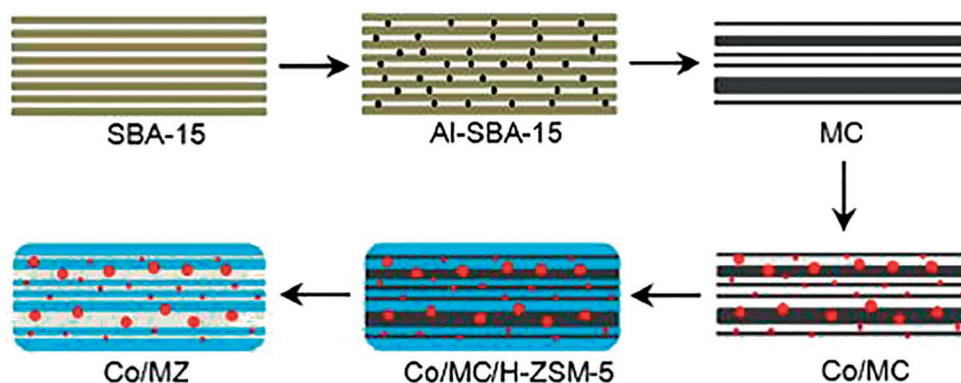


Рис. 5. Этапы получения кластеров Co, капсулированных в мезопористом цеолите H-ZSM-5 [191]

чем свидетельствует переход от воскообразных к жидким продуктам.

В [195] катализатор типа ядро-оболочка на основе Co/SiO_2 и ZSM5 с соотношением $\text{Si}/\text{Al} = 40$ предлагается использовать для получения из CO и H_2 углеводородов $\text{C}_5\text{--C}_{22}$. Катализаторы готовили гидротермальным синтезом, варьируя отношение $\text{ZSM5}/(\text{Co}/\text{SiO}_2)$. Показано, что кислотность и степень восстановления кобальта зависели от доли цеолита, которая определяла степень миграции оксидов кобальта с поверхности SiO_2 на поверхность ZSM5 и скорость реакции крекинга олефинов. Наиболее активным и селективным был катализатор, содержащий 25 мас.% ZSM5, который характеризовался меньшим размером кристаллитов кобальта и оптимальной концентрацией кислотных центров.

Авторы [196] предлагают в качестве ядра гибридного катализатора для синтеза изопарафинов бензинового ряда из CO и H_2 использовать Co-ZrO_2 , на котором гидротермальным методом синтезирован цеолит H-ZSM-5. По сравнению с Co-ZrO_2 или физической смесью Co-ZrO_2 с H-ZSM-5 степень восстановления Co , а следовательно, и активность в СФТ гибридного катализатора, была заметно ниже из-за сильных взаимодействий кобальта с цеолитом и/или диоксидом циркония. Однако он характеризовался высокой селективностью образования изопарафинов бензинового ряда и относительно низкой селективностью образования метана. Кроме того, авторы отмечают, что гибридные катализаторы могут эффективно минимизировать накопление углеродистых отложений.

В работе [197] в качестве оболочки катализатора Co/SiO_2 композитный цеолит MOR/ZSM-5, который был получен синтезом без растворителя (рис. 6). Идеальная кристаллическая структура катализатора Co@MOR/ZSM-5 , по мнению авторов, была получена при кристаллизации в течение 72 ч. Этот катализатор был наиболее селективен в образовании углеводородов бензинового ряда (72,3 %) в СФТ при 260°C , 1 МПа и соотношении $\text{H}_2/\text{CO} = 2$. Однако конверсия CO при этом составляла всего 33,4 %.

Авторы [198] предлагают промотировать палладием катализатор Co/SiO_2 , капсулированный в цеолит HZSM5,

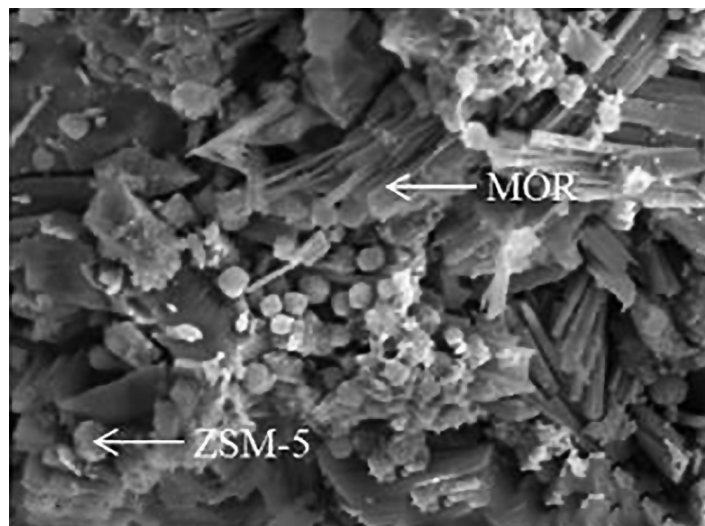


Рис. 6. СЭМ фотография поверхности катализатора Co@MOR/ZSM-5 , полученного при кристаллизации в течение 72 ч [197]

для прямого получения изопарафинов $\text{C}_5\text{--C}_{11}$ из CO и H_2 . Показано, что основными видами кобальта в катализаторе, промотированном Pd, был силикат кобальта, а в непромотированном катализаторе – ядро-оболочка такого же состава – Co_3O_4 . Было установлено, что Pd способствует восстановлению не только оксидов кобальта, но и силиката кобальта. Благодаря этому капсульный катализатор, промотированный Pd, был более селективен в образовании изопарафинов $\text{C}_5\text{--C}_{11}$ с мольным отношением изопарафины/н-парафины до 1,03. Однако конверсия CO в присутствии этого катализатора не превышала 31%.

Как видно из представленного материала, цеолит HZSM-5 пользуется наибольшей популярностью у разработчиков кобальтовых катализаторов типа ядро-оболочка для прямого получения жидких углеводородов из CO и H_2 . Однако можно найти и другие примеры. Так, в [199] высоко селективный катализатор СФТ представляющий собой гранулы $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, капсулированные в оболочке из цеолита HBeta, синтезированного методом гидротермального синтеза. Для получения чистой и однородной оболочки из цеолита HBeta авторы предварительно обрабатывали гранулы $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ горячим раствором ТЕАОН и EtOH. Молярное соотношение изопарафин/н-парафин продуктов, полученных в присутствии такого катализатора, было выше на 64%, чем продуктов, полученных в присутствии физической смеси $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и цеолита HBeta.

Другой подход к получению капсулированных катализаторов, которые не так однозначно относятся к типу ядро-оболочка, предложен в работе [200], который основан на новой методике синтеза металл-цеолитных нанокompозитных материалов, содержащих наночастицы металлов только в порах цеолита. Для получения таких композитов сначала цеолиты ZSM-5, MOR и BEA пропитывали нитратом Co , при этом частицы металла располагались как внутри пор цеолита, так и на внешней поверхности. Затем частицы оксида Co на внешней поверхности цеолита были селективно извлечены вольфрамфосфорной кислотой (HPW), молекулы которой не могут проникнуть в поры цеолита. Содержание кобальта в цеолите после экстракции с помощью HPW увеличивается в ряду $\text{ZSM-5} < \text{MOR} < \text{BEA}$, что коррелирует с увеличением доли оксида Co , расположенного в порах, по данным адсорбции N_2 (Табл. 1). Таким образом, можно считать, что частицы кобальта, оставшиеся в нанокompозитах после экстракции HPW, были в основном расположены в порах цеолита. Использование таких композитов с наночастицами кобальта, капсулированными в порах цеолита, в СФТ привело к повышению селективности образования разветвленных углеводородов $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ с максимальным отношением изопарафины/н-парафины = 5,8. Однако конверсия CO при этом не превышала 22%.

Авторы работы [201] считают перспективным использование в качестве ядра капсульного катализатора скелетного кобальта, на котором выращена оболочка из цеолита HZSM-5. СФТ проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора (250°C , 2 МПа и $\text{H}_2/\text{CO} = 2$). Активность капсулированного катализатора Co@HZSM-5 была ниже активности физической смеси Co Ренея и HZSM-5, однако селективность образования углеводородов $\text{C}_5\text{--C}_{11}$ достигала 79 %, а длинноцепочные углеводороды полностью крекировались.

Таким образом, ясно, что, несмотря на очевидное преимущество в селективности образования углеводородов C_5-C_{11} , обогащенных изопарафинами, капсулированные катализаторы на данном этапе разработок не имеют перспективы промышленного применения из-за низкой степени превращения CO. Авторы [202] сравнили поведение пропиточных катализаторов Co/SiO₂ и Co/H-ZSM-5 с капсулированным катализатором H-ZSM-5/Co/SiO₂ и физической смесью Co/SiO₂ и H-ZSM-5 в синтезе углеводородов из CO и H₂. В присутствии пропиточного и капсулированного катализаторов углеводороды C_{12+} не образовывались. Однако из-за сильных транспортных затруднений при диффузии продуктов и исходных компонентов через цеолитную оболочку активность катализатора ядро-оболочка была низкой, поэтому авторы делают вывод, что для прямого синтеза углеводородов C_5-C_{12} , обогащенных изопарафинами, предпочтительнее пропиточный катализатор на основе мезопористого цеолита HZSM-5.

Кроме того, при сравнении каталитических показателей, полученных в присутствии пропиточного катализатора Fe/ZSM-5 с низкой кислотностью и физической смеси металлического железа и ZSM-5, было установлено, что активность катализаторов в значительной степени зависит от способа приготовления катализатора, содержания железа и температуры реакции [203]. Селективность в образовании углеводородов C_5-C_{11} катализатора, приготовленного пропиткой, была в 1,5 раза выше, чем физической смеси. При этом в первом случае высокомолекулярные продукты не образовывались, а во втором — их доля составляла 2 мас.%. Авторы также подчеркивают, что пропиточный катализатор работал без потери активности в течение 260 ч.

Следовательно, можно сделать вывод о перспективности разработок катализаторов на основе цеолитов для прямого СФТ, полученных пропиткой. Материал для пропитки может быть подготовлен с помощью широкого спектра обработок для создания оптимальных структурных и кислотных характеристик; методы формования, состав гранул носителя и методы нанесения активного металла также могут быть разными, однако в состав катализаторов обязательно должен входить цеолит. Кроме того, благодаря уникальным свойствам цеолитов их применение дает такие преимущества, как сокращение технологии GTL на энергозатратную стадию гидропереработки высокомолекулярных продуктов, повышение производительности кобальтового катализатора, возможность управлять составом синтетической нефти *in-situ*, увеличение срока службы катализатора, а в ряде случаев — снижение метанообразования.

7. Заключение

Как уже говорилось выше, реализованные в промышленности технологии GTL на основе низкотемпературного СФТ, основанные на использовании кобальтовых катализаторов, направлены на получение высокомолекулярных углеводородов для их последующего гидрокрекинга. При этом СФТ проводят при низких нагрузках на катализатор и низких конверсиях, чтобы избежать перегревов, поскольку реакция ($CO + H_2$) является сильно экзотермической. Проблема теплоотвода может быть решена введением в катализатор теплопроводящей добавки, однако останется проблема массопереноса: высокомолекулярные продукты СФТ заполняют поверхность катализатора, что приводит к снижению активности процесса. В промышленных технологиях эту проблему решают периодической обработкой в токе водорода. Однако другое решение — интенсификация массообмена *in situ* с помощью крекирующей способности цеолитов [204] — представляется более технологичным, поскольку позволяет сократить расход водорода и увеличить срок службы катализатора только за счет сокращения циклов повышения-понижения температуры, необходимых для проведения регенерации поверхности катализатора водородом.

Таким образом, наиболее логичное направление разработок в области катализа низкотемпературного СФТ — создание multifunctional катализаторов, позволяющих интенсифицировать одновременно тепло- и массоперенос в гранулах катализатора. Такие катализаторы должны содержать теплопроводящую добавку и цеолит. На данный момент существует незначительное количество работ, посвященных этому направлению. Так, в [205] сообщается о высокопроизводительных композитных гранулированных катализаторах СФТ, содержащих кобальт, порошок металлического алюминия и цеолит Beta в H-форме, в присутствии которых достигается производительность 390 кг с 1 м³ катализатора в час при скорости подачи синтез-газа 5000 ч⁻¹. При тестировании таких катализаторов в реакторах с различным аспектным отношением было показано, что высокая производительность и конверсия за один проход (без циркуляции синтез-газа) могут быть достигнуты в установках промышленного размера, где можно достичь выхода жидких углеводородов до 140 баррелей на MMSCF природного газа (430 кг/1000 м³ природного газа). Полученные результаты авторы объясняют наличием в грануле теплопроводящей трехмерной сети и макропористости, обеспечивающих интенсивный тепло- и массообмен.

Список литературы

136. Li Y., Wang T., Wu C., Li H., Qin X., Tsubaki N. Gasoline-range hydrocarbon synthesis over Co/SiO₂/HZSM-5 catalyst with CO₂-containing syngas // Fuel Proc. Tech. 2010. V. 91. No 4. P. 388–393.
137. Лapidус А.Л., Гусева И.В., Машинский В.И., Исаков Я.И., Миначев Х.М. Синтез алифатических углеводородов из окиси углерода и водорода на Co-цеолитных катализаторах // ХТТ. 1977. № 6. С. 86–90.

References

136. Li Y., Wang T., Wu C., Li H., Qin X., Tsubaki N. Gasoline-range hydrocarbon synthesis over Co/SiO₂/HZSM-5 catalyst with CO₂-containing syngas // Fuel Proc. Tech. 2010. V. 91. No 4. P. 388–393.
137. Lapidus A.L., Guseva I.V., Mashinsky V.I., Isakov I.I., Minachev Kh.M. Synthesis of aliphatic hydrocarbons from carbon monoxide and hydrogen on Co-zeolitic catalysts // Khimiya Tverdogo Topliva. 1977. No 6. P. 86–90.

138. Chang C.D., Lang W.H., Silvestri A.J. Synthesis gas conversion to aromatic hydrocarbons // J. Catal. 1979. V. 56. № 2. P. 268–273.
139. Липидус А.Л., Крылова А.Ю., Ием Х.Ч. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода в присутствии Со-катализаторов, содержащих высококремнеземные цеолиты // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 1. С. 148–152.
140. Oukaci R., Wu J.C.S., Goodwin J.R. Jr. Effect of Si/Al ratio on secondary reactions during CO hydrogenation on zeolite-supported metal catalysts // Journal of Catalysis. — 1988. V. 110. No 1. P. 47–57.
141. Jong S.-J., Cheng S. Reduction behavior and catalytic properties of cobalt containing ZSM-5 zeolites // Appl. Catal. A: Gen. 1995. V. 126. No 1. P. 51–66.
142. Botes F.G., Böhringer W. The addition of HZSM-5 to the Fischer–Tropsch process for improved gasoline production // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 267. P. 217–225.
143. Martinez A., Prieto G. The Application of Zeolites and Periodic Mesoporous Silicas in the Catalytic Conversion of Synthesis Gas // Top. Catal. 2009. V. 52. P. 75–90.
144. Sineva L.V., Asalieva E.Yu., Mordkovich V.Z. The role of zeolite in Fischer–Tropsch synthesis in the presence of cobalt–zeolite catalysts // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. No 11. P. 1176–1189.
145. Busca G. Heterogeneous Catalytic Materials. Elsevier, 2014. 478 pp.
146. Chen N.Y., Garwood W.E., Dwyer F.G. Shape selective catalysis in industrial applications. 2nd ed. New York: Dekker, 1996. 303 pp.
147. Guisnet M., Gilson J.P., eds. Zeolites for cleaner technologies. London: Imperial College Press, 2002. 378 pp.
148. Cejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and Catalysis. Weinheim: Wiley–VCH, 2010. 881 pp.
149. Titiloye J.O., Parker S.C., Stone F.S., Catlow C.R.A. Simulation studies of the structure and energetics of sorbed molecules in high-silica zeolites. 1. Hydrocarbons // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. No 10. P. 4038–4044.
150. Bessel S. Investigation of bifunctional zeolite supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts // Applied Catalysis A: General. 1995. V. 126. № 2. P. 235–244.
151. Елисеев О.Л., Волков А.С., Будцов В.С., Липидус А.Л. Высокоселективные Со-цеолитные катализаторы синтеза изопарафинов из СО и Н₂ // Доклады АН. 2007. Т. 413. № 4. С. 486–488.
152. Липидус А.Л., Крылова А.Ю., Потапова С.Н. Синтез изопарафинов из СО и Н₂ на катализаторах Со–MgO/цеолит // Химия твердого топлива. 2008. № 2. С. 29–35.
153. Oukaci R., Wu J.C.S., Goodwin Jr. J.G. Effect of Si/Al ratio on secondary reactions during CO hydrogenation on zeolite-supported metal catalysts // J. Catal. 1988. V. 110. P. 47–57.
154. Zola A.S., Bidart A.M.F., Fraga A.C., Hori C.E., Sousa-Aguiar E.F., Arroyo P.A. Cobalt supported on different zeolites for Fischer–Tropsch synthesis. // Stud. Sur. Sci. and Cat. 2007. V. 167. P. 129–134.
155. C. Kibby, K. Jothimurugesan, T. Das, H.S. Lacheen, T. Rea, R.J. Saxton. Chevron’s gas conversion catalysis-hybrid catalysts for wax-free Fischer–Tropsch synthesis // Catal. Today. 2013. V. 215. P. 131–141.
138. Chang C.D., Lang W.H., Silvestri A.J. Synthesis gas conversion to aromatic hydrocarbons // J. Catal. 1979. V. 56. № 2. P. 268–273.
139. Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Iyem Kh.Ch. Synthesis of hydrocarbons from carbon monoxide and hydrogen in the presence of Co-catalysts containing high-silica zeolites // Izvestiya AN SSSR. Seriya khimicheskaya. 1983. No 1. P. 148–152.
140. Oukaci R., Wu J.C.S., Goodwin J.R. Jr. Effect of Si/Al ratio on secondary reactions during CO hydrogenation on zeolite-supported metal catalysts // Journal of Catalysis. — 1988. V. 110. No 1. P. 47–57.
141. Jong S.-J., Cheng S. Reduction behavior and catalytic properties of cobalt containing ZSM-5 zeolites // Appl. Catal. A: Gen. 1995. V. 126. No 1. P. 51–66.
142. Botes F.G., Böhringer W. The addition of HZSM-5 to the Fischer–Tropsch process for improved gasoline production // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 267. P. 217–225.
143. Martinez A., Prieto G. The Application of Zeolites and Periodic Mesoporous Silicas in the Catalytic Conversion of Synthesis Gas // Top. Catal. 2009. V. 52. P. 75–90.
144. Sineva L.V., Asalieva E.Yu., Mordkovich V.Z. The role of zeolite in Fischer–Tropsch synthesis in the presence of cobalt–zeolite catalysts // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. No 11. P. 1176–1189.
145. Busca G. Heterogeneous Catalytic Materials. Elsevier, 2014. 478 pp.
146. Chen N.Y., Garwood W.E., Dwyer F.G. Shape selective catalysis in industrial applications. 2nd ed. New York: Dekker, 1996. 303 pp.
147. Guisnet M., Gilson J.P., eds. Zeolites for cleaner technologies. London: Imperial College Press, 2002. 378 pp.
148. Cejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and Catalysis. Weinheim: Wiley–VCH, 2010. 881 pp.
149. Titiloye J.O., Parker S.C., Stone F.S., Catlow C.R.A. Simulation studies of the structure and energetics of sorbed molecules in high-silica zeolites. 1. Hydrocarbons // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. No 10. P. 4038–4044.
150. Bessel S. Investigation of bifunctional zeolite supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts // Applied Catalysis A: General. 1995. V. 126. № 2. P. 235–244.
151. Eliseev O.L., Volkov A.S., Budtsov V.S., Lapidus A.L. High-selectivity cobalt zeolite catalysts for the synthesis of isoparaffins from CO and H₂ // Doklady Chemistry. 2007. V. 413. No 2. P. 79–81.
152. Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Potapova S.N. Isoparaffin synthesis from CO and H₂ on Co–MgO/Zeolite catalysts // Solid Fuel Chemistry. 2008. V. 42. No 2. P. 86–92.
153. Oukaci R., Wu J.C.S., Goodwin Jr. J.G. Effect of Si/Al ratio on secondary reactions during CO hydrogenation on zeolite-supported metal catalysts // J. Catal. 1988. V. 110. P. 47–57.
154. Zola A.S., Bidart A.M.F., Fraga A.C., Hori C.E., Sousa-Aguiar E.F., Arroyo P.A. Cobalt supported on different zeolites for Fischer–Tropsch synthesis. // Stud. Sur. Sci. and Cat. 2007. V. 167. P. 129–134.
155. C. Kibby, K. Jothimurugesan, T. Das, H.S. Lacheen, T. Rea, R.J. Saxton. Chevron’s gas conversion catalysis-hybrid catalysts for wax-free Fischer–Tropsch synthesis // Catal. Today. 2013. V. 215. P. 131–141.

156. Dalil M., Sohrabi M., Royaei S.J. Application of nano-sized cobalt on ZSM-5 zeo catalyst in Fischer-Tropsch synthesis // *J. Ind. Eng. Chem.* 2012. V. 18. No 2. 690–696.
157. Yao M., Yao N., Liu B., Li S., Xu L., Li X. Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on the activities of CoRu/ZSM-5 Fischer-Tropsch synthesis catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. P. 2821–2828.
158. Yao M., Yao N., Shao Y., Han Q., Ma C., Yuan C., Li C., Li X. New insight into the activity of ZSM-5 supported Co and CoRu bifunctional Fischer-Tropsch synthesis catalyst // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 239. P. 408–415.
159. Wang S., Yin Q., Guo J., Ru B., Zhu L. Improved Fischer-Tropsch synthesis for gasoline over Ru, Ni promoted Co/HZSM-5 catalysts // *Fuel.* 2013. V. 108. P. 597–603.
160. Kang S., Ryu J., Kim J., Kim H., Lee C., Lee Y., Jun K. Fischer-Tropsch Synthesis of the Promoted Co/ZSM-5 Hybrid Catalysts for the Production of Gasoline Range Hydrocarbons // *Modern Res. Cat.* 2014. V. 3. P. 99–106.
161. 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.
162. Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Салиев А.Н., Нарочный Г.Б., Митченко С.А., Зубков И.Н., Соромотин В.Н., Кирсанов В.А. Нанесенный бифункциональный кобальтовый катализатор получения топливных фракций углеводородов из CO и H_2 // *Нефтехимия.* 2018. Т. 58, № 3. С. 332–342.
163. Espinosa G., Domínguez J.M., Morales-Pacheco P., Tobon A., Aguilar M., Benítez J., Catalytic behavior of Co/(Nano β -Zeolite) bifunctional catalysts for Fischer-Tropsch reactions // *Catal. Today.* 2011. V. 166. No 1. P. 47–52.
164. Flores C., Batalha N., Marcilio N.R., Ordonsky V.V., Khodakov A.Y. Influence of Impregnation and Ion Exchange Sequence on Metal Localization, Acidity and Catalytic Performance of Cobalt BEA Zeolite Catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis // *ChemCatChem.* 2019. V. 11. No 1. P. 568–574.
165. Subramanian V., Zholobenko V.L., Cheng K., Lancelot C., Heyte S., Thuriot J., Paul S., Ordonsky V.V., Khodakov A.Y. The role of steric effects and acidity in the direct synthesis of iso-paraffins from syngas on cobalt zeolite catalysts. // *ChemCatChem.* 2015. V. 8. No 2. P. 380–389.
166. Sineva L.V., Mordkovich V.Z., Khatkova E.Yu. Fischer-Tropsch synthesis in the presence of composite catalysts with different types of active cobalt // *Mendelev Commun.* 2013. V. 23. P. 44–45.
167. Sineva L.V., Khatkova E.Yu., Kriventceva E.V., Mordkovich V.Z. The effect of zeolite introduction on Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalyst // *Mendelev Commun.* 2014. V. 24. P. 316–318.
168. Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Синева Л.В., Мордкович В.З. Влияние способа введения кобальта в композитный цеолитсодержащий катализатор на состав продуктов синтеза Фишера-Тропша // *Нефтехимия.* 2015. Т. 55. № 1. С. 48–53.
169. Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Роль цеолита в получении жидких углеводородов из CO и H_2 на композитном Co-катализаторе // *Катализ в промышленности.* 2015. Т. 15. № 4. С. 6–13.
170. Cheng S., Zhang G., Javed M., Gao W., Mazonde B., Zhang Y., Lu C., Yang R., Xing C. Solvent-Free Synthesis of
156. Dalil M., Sohrabi M., Royaei S.J. Application of nano-sized cobalt on ZSM-5 zeo catalyst in Fischer-Tropsch synthesis // *J. Ind. Eng. Chem.* 2012. V. 18. No 2. 690–696.
157. Yao M., Yao N., Liu B., Li S., Xu L., Li X. Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on the activities of CoRu/ZSM-5 Fischer-Tropsch synthesis catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. P. 2821–2828.
158. Yao M., Yao N., Shao Y., Han Q., Ma C., Yuan C., Li C., Li X. New insight into the activity of ZSM-5 supported Co and CoRu bifunctional Fischer-Tropsch synthesis catalyst // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 239. P. 408–415.
159. Wang S., Yin Q., Guo J., Ru B., Zhu L. Improved Fischer-Tropsch synthesis for gasoline over Ru, Ni promoted Co/HZSM-5 catalysts // *Fuel.* 2013. V. 108. P. 597–603.
160. Kang S., Ryu J., Kim J., Kim H., Lee C., Lee Y., Jun K. Fischer-Tropsch Synthesis of the Promoted Co/ZSM-5 Hybrid Catalysts for the Production of Gasoline Range Hydrocarbons // *Modern Res. Cat.* 2014. V. 3. P. 99–106.
161. 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.
162. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Saliev A.N., Narochnyi G.B., Mitchenko S.A., Zubkov I.N., Soromotin V.N., Kirsanov V.A. Supported Bifunctional Cobalt Catalysts for CO and H_2 Conversion to Fuel Fractions of Hydrocarbons // *Petroleum Chem.* 2018. V. 58. No 5. P. 434–443.
163. Espinosa G., Domínguez J.M., Morales-Pacheco P., Tobon A., Aguilar M., Benítez J., Catalytic behavior of Co/(Nano β -Zeolite) bifunctional catalysts for Fischer-Tropsch reactions // *Catal. Today.* 2011. V. 166. No 1. P. 47–52.
164. Flores C., Batalha N., Marcilio N.R., Ordonsky V.V., Khodakov A.Y. Influence of Impregnation and Ion Exchange Sequence on Metal Localization, Acidity and Catalytic Performance of Cobalt BEA Zeolite Catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis // *ChemCatChem.* 2019. V. 11. No 1. P. 568–574.
165. Subramanian V., Zholobenko V.L., Cheng K., Lancelot C., Heyte S., Thuriot J., Paul S., Ordonsky V.V., Khodakov A.Y. The role of steric effects and acidity in the direct synthesis of iso-paraffins from syngas on cobalt zeolite catalysts. // *ChemCatChem.* 2015. V. 8. No 2. P. 380–389.
166. Sineva L.V., Mordkovich V.Z., Khatkova E.Yu. Fischer-Tropsch synthesis in the presence of composite catalysts with different types of active cobalt // *Mendelev Commun.* 2013. V. 23. P. 44–45.
167. Sineva L.V., Khatkova E.Yu., Kriventceva E.V., Mordkovich V.Z. The effect of zeolite introduction on Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalyst // *Mendelev Commun.* 2014. V. 24. P. 316–318.
168. Kulchakovskaya E.V., Asaliev E.Yu., Gryaznov K.O., Sineva L.V., Mordkovich V.Z. Effect of the Mode of Introduction of Cobalt into a Composite Zeolite Catalyst on the Product Composition of Fischer-Tropsch Synthesis // *Petroleum Chem.* 2015. V. 55. No 1. P. 45–50.
169. Sineva L.V., Asaliev E.Yu., Mordkovich V.Z. Role of Zeolite in the Fischer-Tropsch Synthesis on a Cobalt Catalyst // *Catalysis in Industry.* 2015. V. 7. No. 4. P. 245–252.
170. Cheng S., Zhang G., Javed M., Gao W., Mazonde B., Zhang Y., Lu C., Yang R., Xing C. Solvent-Free Synthesis of

1D Cancrinite Zeolite for Unexpectedly Improved Gasoline Selectivity // *Chem. Select.* 2018, 3, 7, 2115–2119.

171. Wang W.J., Lin H.Y., Chen Y.W. Carbon Monoxide Hydrogenation on Cobalt/Zeolite Catalysts // *J. Porous. Mater.* 2005. V. 12. P. 5–12.

172. Sartipi S., Parashar K., Valero-Romero M.J., Santos V.P., 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. Catal.* 2013. V. 305. P. 179–190.

173. Xing C., Sun J., Yang G., Shen W., Tan L., Zhu P., Wei Q., Li J., Kyodo M., Yang R., Yoneyama Y., Tsubaki N. Tunable isoparaffin and olefin synthesis in Fischer–Tropsch synthesis achieved by composite catalyst // *Fuel Proc. Tech.* 2015. V. 136. P. 68–72.

174. Min J.-E., Kim S., Kwak G., Kim Y.T., Han S.J., Lee Y., Jun K.-W., Kim S.K. Role of mesopores in Co/ZSM-5 for the direct synthesis of liquid fuel by Fischer–Tropsch synthesis // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 6346–6359.

175. Flores C., Batalha N., Ordonsky V.V., Zholobenko V.L., Baaziz W., Marcilio N.R., Khodakov A.Y. Direct Production of Iso-Paraffins from Syngas over Hierarchical Cobalt-ZSM-5 Nanocomposites Synthesized by using Carbon Nanotubes as Sacrificial Templates // *ChemCatChem.* 2018. V. 10. No 10. P. 2291–2299.

176. Xiong W., Yu-hua Z., Cheng-chao L., Hong J.-P., Wei L., Chen Y., Li J.-L.. Performance of hierarchical ZSM-5 supported cobalt catalyst in the Fischer–Tropsch synthesis // *J. Fuel Chem. Technol.* 2017. V. 45. No 8. P. 950–955.

177. Kim J.-C., Lee S., Cho K., Na K., Lee C., Ryoo R. Mesoporous MFI zeolite nanosponge supporting cobalt nanoparticles as a Fischer–Tropsch catalyst with high yield of branched hydrocarbons in the gasoline range // *ACS Catal.* 2014. V. 4. No 11. P. 3919–3927.

178. Valero-Romero M. J., Sartipi S., Sun X., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T., Kapteijn F., Gascon J. Carbon/H-ZSM-5 composites as supports for bi-functional Fischer–Tropsch synthesis catalysts. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 2633–2646.

179. Cheng K., Zhang L., Kang J., Peng X., Zhang Q., Wang Y. Selective Transformation of Syngas into Gasoline-Range Hydrocarbons over Mesoporous H-ZSM-5-Supported Cobalt Nanoparticles // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. No 5. P. 1928–1937.

180. Wang Y., Jiang Y., Huang J., J.Liang, H.Wang, Li Z., Wu J., Li M., Zhao Y., Niu J. Effect of hierarchical crystal structures on the properties of cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // *Fuel.* 2016. V. 174. P. 17–24.

181. Xing C., Yang G., Yang M.W.R., Yang R., Tan L., Zhu P., Wei Q., Li J., Mao J., Yoneyama Y., Tsubaki N. Hierarchical zeolite Y supported cobalt bifunctional catalyst for facilely tuning the product distribution of Fischer–Tropsch synthesis // *Fuel.* 2015. V. 148. P. 48–57.

182. Peng X., Cheng K., Kang J., Gu B., Yu X., Zhang Q., Wang Y. Impact of hydrogenolysis on the selectivity of the Fischer–Tropsch synthesis: Diesel fuel production over mesoporous zeolite-Y supported cobalt nanoparticles. // *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2015. V. 54. No 15. P. 4553–4556.

183. Kang J., Wang X., Peng X., Yang Y., Cheng K., Zhang Q. Mesoporous zeolite Y-supported Co nanoparticles as efficient Fischer–Tropsch catalysts for selective synthesis of diesel fuel. // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, 55 (51), 13008–13019.

1D Cancrinite Zeolite for Unexpectedly Improved Gasoline Selectivity // *Chem. Select.* 2018, 3, 7, 2115–2119.

171. Wang W.J., Lin H.Y., Chen Y.W. Carbon Monoxide Hydrogenation on Cobalt/Zeolite Catalysts // *J. Porous. Mater.* 2005. V. 12. P. 5–12.

172. Sartipi S., Parashar K., Valero-Romero M.J., Santos V.P., 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. Catal.* 2013. V. 305. P. 179–190.

173. Xing C., Sun J., Yang G., Shen W., Tan L., Zhu P., Wei Q., Li J., Kyodo M., Yang R., Yoneyama Y., Tsubaki N. Tunable isoparaffin and olefin synthesis in Fischer–Tropsch synthesis achieved by composite catalyst // *Fuel Proc. Tech.* 2015. V. 136. P. 68–72.

174. Min J.-E., Kim S., Kwak G., Kim Y.T., Han S.J., Lee Y., Jun K.-W., Kim S.K. Role of mesopores in Co/ZSM-5 for the direct synthesis of liquid fuel by Fischer–Tropsch synthesis // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 6346–6359.

175. Flores C., Batalha N., Ordonsky V.V., Zholobenko V.L., Baaziz W., Marcilio N.R., Khodakov A.Y. Direct Production of Iso-Paraffins from Syngas over Hierarchical Cobalt-ZSM-5 Nanocomposites Synthesized by using Carbon Nanotubes as Sacrificial Templates // *ChemCatChem.* 2018. V. 10. No 10. P. 2291–2299.

176. Xiong W., Yu-hua Z., Cheng-chao L., Hong J.-P., Wei L., Chen Y., Li J.-L.. Performance of hierarchical ZSM-5 supported cobalt catalyst in the Fischer–Tropsch synthesis // *J. Fuel Chem. Technol.* 2017. V. 45. No 8. P. 950–955.

177. Kim J.-C., Lee S., Cho K., Na K., Lee C., Ryoo R. Mesoporous MFI zeolite nanosponge supporting cobalt nanoparticles as a Fischer–Tropsch catalyst with high yield of branched hydrocarbons in the gasoline range // *ACS Catal.* 2014. V. 4. No 11. P. 3919–3927.

178. Valero-Romero M. J., Sartipi S., Sun X., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T., Kapteijn F., Gascon J. Carbon/H-ZSM-5 composites as supports for bi-functional Fischer–Tropsch synthesis catalysts. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 2633–2646.

179. Cheng K., Zhang L., Kang J., Peng X., Zhang Q., Wang Y. Selective Transformation of Syngas into Gasoline-Range Hydrocarbons over Mesoporous H-ZSM-5-Supported Cobalt Nanoparticles // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. No 5. P. 1928–1937.

180. Wang Y., Jiang Y., Huang J., J.Liang, H.Wang, Li Z., Wu J., Li M., Zhao Y., Niu J. Effect of hierarchical crystal structures on the properties of cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // *Fuel.* 2016. V. 174. P. 17–24.

181. Xing C., Yang G., Yang M.W.R., Yang R., Tan L., Zhu P., Wei Q., Li J., Mao J., Yoneyama Y., Tsubaki N. Hierarchical zeolite Y supported cobalt bifunctional catalyst for facilely tuning the product distribution of Fischer–Tropsch synthesis // *Fuel.* 2015. V. 148. P. 48–57.

182. Peng X., Cheng K., Kang J., Gu B., Yu X., Zhang Q., Wang Y. Impact of hydrogenolysis on the selectivity of the Fischer–Tropsch synthesis: Diesel fuel production over mesoporous zeolite-Y supported cobalt nanoparticles. // *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2015. V. 54. No 15. P. 4553–4556.

183. Kang J., Wang X., Peng X., Yang Y., Cheng K., Zhang Q. Mesoporous zeolite Y-supported Co nanoparticles as efficient Fischer–Tropsch catalysts for selective synthesis of diesel fuel. // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, 55 (51), 13008–13019.

184. Groen J.C., Abelló S., Villaescusa L.A., Pérez-Ramírez J. Mesoporous beta zeolite obtained by desilication // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. V. 114. P. 93–102.
185. H. Li, B. Hou, J. Wang, et al., Direct conversion of syngas to isoparaffins over hierarchical beta zeolite supported cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis // *Mol. Catal.* 2018. V. 459. P. 106–112.
186. Pereira A.L.C., González-Carballo J.M., Pérez-Alonso F.J., Rojas S., Fierro J.L.G., Rangel M.C. Effect of the Mesostructuration of the Beta Zeolite Support on the Properties of Cobalt Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis // *Top. Catal.* 2011. V. 54. P. 179–189.
187. Cheng K., Kang J., Huang S., You Z., Zhang Q., Ding J., Hua W., Lou Y., Deng W., Wang Y. Mesoporous Beta Zeolite-Supported Ruthenium Nanoparticles for Selective Conversion of Synthesis Gas to C₅–C₁₁ Isoparaffins // *ACS Catal.* 2012. V. 2. No 3. P. 441–449.
188. Zhao W., Wang Y., Li Z., Wang H., Wu J., Huang J., Zhao Y. The influence of hierarchical zeolite composition and pore structure on behavior of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts // *J. Porous Matls.* 2015. V. 22. No 4. P. 1097–1104.
189. Wang Y., Cao X., Jiang Y., Zhang H., Liang J., Wang H., Li Z., Wu J. The Influence of Alkali Treatment for Synthesizing Hierarchical Zeolite on Behavior of Cobalt Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts // *Catal. Surv. Asia*. 2017. V. 21. P. 28–36.
190. Bao J., Tsubaki N. Core-shell catalysts and bimodal catalysts for Fischer–Tropsch synthesis / *Catalysis* (Spivey J.J., Han Y.-F., Dooley K.M. Eds.). Cambridge: RSC Publishing, 2013. V. 25. P. 216–245.
191. Xing C., Shen W., Yang G., Yang R., Lu P., Sun J., Yoneyama Y., Tsubaki N. Completed encapsulation of cobalt particles in mesoporous H-ZSM-5 zeolite catalyst for direct synthesis of middle isoparaffin from syngas // *Catal. Comm.* 2014. V. 55. P. 53–56.
192. Xing C., Yang G., Lu P., Shen W., Gai X., Tan L., Mao J., Wang T., Yang R., Tsubaki N. A hierarchically spherical Co-based zeolite catalyst with aggregated nanorods structure for improved Fischer–Tropsch synthesis reaction activity and isoparaffin selectivity // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. V. 233. P. 62–69.
193. Liu J., Wang D., Chen J.-F., Zhang Y. Cobalt nanoparticles imbedded into zeolite crystals: A tailor-made catalyst for one-step synthesis of gasoline from syngas // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. No 47. P. 21965–21978.
194. Kruse N., Machoke A.G., Schwieger W., Güttel R. Nanostructured Encapsulated Catalysts for Combination of Fischer–Tropsch Synthesis and Hydroprocessing // *ChemCatChem*. 2015. V. 7. P. 1018–1022.
195. Kang S.H., Ryu J.H., Kim J.H., Jang I.H., Kim A.R., Han G.Y., Bae J.W., Ha K.-S. Role of ZSM5 Distribution on Co/SiO₂ Fischer–Tropsch Catalyst for the Production of C₅–C₂₂ Hydrocarbons // *Energy Fuels*. 2012. V. 26. No 10. P. 6061–6069.
196. Huang X., Hou B., Wang J., Li D., Jia L., Chen J., Sun Y. CoZr/H-ZSM-5 hybrid catalysts for synthesis of gasoline-range isoparaffins from syngas // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 408. No 1–2. 38–46.
197. 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-
184. Groen J.C., Abelló S., Villaescusa L.A., Pérez-Ramírez J. Mesoporous beta zeolite obtained by desilication // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. V. 114. P. 93–102.
185. H. Li, B. Hou, J. Wang, et al., Direct conversion of syngas to isoparaffins over hierarchical beta zeolite supported cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis // *Mol. Catal.* 2018. V. 459. P. 106–112.
186. Pereira A.L.C., González-Carballo J.M., Pérez-Alonso F.J., Rojas S., Fierro J.L.G., Rangel M.C. Effect of the Mesostructuration of the Beta Zeolite Support on the Properties of Cobalt Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis // *Top. Catal.* 2011. V. 54. P. 179–189.
187. Cheng K., Kang J., Huang S., You Z., Zhang Q., Ding J., Hua W., Lou Y., Deng W., Wang Y. Mesoporous Beta Zeolite-Supported Ruthenium Nanoparticles for Selective Conversion of Synthesis Gas to C₅–C₁₁ Isoparaffins // *ACS Catal.* 2012. V. 2. No 3. P. 441–449.
188. Zhao W., Wang Y., Li Z., Wang H., Wu J., Huang J., Zhao Y. The influence of hierarchical zeolite composition and pore structure on behavior of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts // *J. Porous Matls.* 2015. V. 22. No 4. P. 1097–1104.
189. Wang Y., Cao X., Jiang Y., Zhang H., Liang J., Wang H., Li Z., Wu J. The Influence of Alkali Treatment for Synthesizing Hierarchical Zeolite on Behavior of Cobalt Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts // *Catal. Surv. Asia*. 2017. V. 21. P. 28–36.
190. Bao J., Tsubaki N. Core-shell catalysts and bimodal catalysts for Fischer–Tropsch synthesis / *Catalysis* (Spivey J.J., Han Y.-F., Dooley K.M. Eds.). Cambridge: RSC Publishing, 2013. V. 25. P. 216–245.
191. Xing C., Shen W., Yang G., Yang R., Lu P., Sun J., Yoneyama Y., Tsubaki N. Completed encapsulation of cobalt particles in mesoporous H-ZSM-5 zeolite catalyst for direct synthesis of middle isoparaffin from syngas // *Catal. Comm.* 2014. V. 55. P. 53–56.
192. Xing C., Yang G., Lu P., Shen W., Gai X., Tan L., Mao J., Wang T., Yang R., Tsubaki N. A hierarchically spherical Co-based zeolite catalyst with aggregated nanorods structure for improved Fischer–Tropsch synthesis reaction activity and isoparaffin selectivity // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. V. 233. P. 62–69.
193. Liu J., Wang D., Chen J.-F., Zhang Y. Cobalt nanoparticles imbedded into zeolite crystals: A tailor-made catalyst for one-step synthesis of gasoline from syngas // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. No 47. P. 21965–21978.
194. Kruse N., Machoke A.G., Schwieger W., Güttel R. Nanostructured Encapsulated Catalysts for Combination of Fischer–Tropsch Synthesis and Hydroprocessing // *ChemCatChem*. 2015. V. 7. P. 1018–1022.
195. Kang S.H., Ryu J.H., Kim J.H., Jang I.H., Kim A.R., Han G.Y., Bae J.W., Ha K.-S. Role of ZSM5 Distribution on Co/SiO₂ Fischer–Tropsch Catalyst for the Production of C₅–C₂₂ Hydrocarbons // *Energy Fuels*. 2012. V. 26. No 10. P. 6061–6069.
196. Huang X., Hou B., Wang J., Li D., Jia L., Chen J., Sun Y. CoZr/H-ZSM-5 hybrid catalysts for synthesis of gasoline-range isoparaffins from syngas // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 408. No 1–2. 38–46.
197. 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.

198. Lin Q., Zhang Q., Yang G., Chen Q., Li J., Wei Q., Tan Y., Wan H., Tsubaki N. Insights into the promotional roles of palladium in structure and performance of cobalt-based zeolite capsule catalyst for direct synthesis of C_5 – C_{11} iso-paraffins from syngas // *J. Catal.* 2016. V. 344. P. 378–388.

199. Li X., He J., Meng M., Yoneyama Y., Tsubaki N. One-step Synthesis of H- β Zeolite-Enwrapped Co/Al_2O_3 Fischer-Tropsch Catalyst with High Spatial Selectivity. // *J. Catal.* 2009. V. 265. P. 26–34.

200. Carvalho A., Marinova M., Batalha N., Marcilio N. R., Khodakov A.Y., Ordonsky V.V. Design of nanocomposites with cobalt encapsulated in the zeolite micropores for selective synthesis of isoparaffins in Fischer-Tropsch reaction // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. P. 5019–5027.

201. Xu K., Cheng Y., Sun B., Pei Y., Yan Sh-R. Fischer-Tropsch synthesis over skeletal $Co/HZSM-5$ core-shell catalysts // *Acta Physica Sinica — Chinese Edition*. 2015. V. 31. No 6. P. 1137–1144.

202. Sartipi S., Dijk J.E., Gascon J., Kapteijn F. Toward bifunctional catalysts for the direct conversion of syngas to gasoline range hydrocarbons: H-ZSM-5 coated Co versus HZSM-5 supported Co // *Appl. Catal. A: Gen.* 2013. V. 456. P. 11–22.

203. M. Baranak, B. Gürünlü, A. Sarıoğlu, Ataç Ö., Atakül H. Low acidity ZSM-5 supported iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // *Catal. Today*. 2013. V. 207. P. 57–64.

204. Brosius R., Fletcher J.C.Q. Hydrocracking under Fischer-Tropsch conditions; the effect of CO on the mass transfer resistance by metal clusters // *J. Catal.* 2014. V. 317. P. 318–325.

205. Mordkovich V.Z., Ermolaev V.S., Mitberg E.B., Sineva L.V., Solomonik I.G., Ermolaev I.S., Asalieva E.Yu. Composite Pelletized Catalyst for Higher One-Pass Conversion and Productivity in Fischer-Tropsch Process // *Research in Chemical Intermediates*. 2015. V. 41. No 12. P. 9539–9550.

5 composite zeolites over a solvent-free synthesis strategy for improving gasoline selectivity. // *Fuel*. 2018. V. 223. P. 354–359.

198. Lin Q., Zhang Q., Yang G., Chen Q., Li J., Wei Q., Tan Y., Wan H., Tsubaki N. Insights into the promotional roles of palladium in structure and performance of cobalt-based zeolite capsule catalyst for direct synthesis of C_5 – C_{11} iso-paraffins from syngas // *J. Catal.* 2016. V. 344. P. 378–388.

199. Li X., He J., Meng M., Yoneyama Y., Tsubaki N. One-step Synthesis of H- β Zeolite-Enwrapped Co/Al_2O_3 Fischer-Tropsch Catalyst with High Spatial Selectivity. // *J. Catal.* 2009. V. 265. P. 26–34.

200. Carvalho A., Marinova M., Batalha N., Marcilio N. R., Khodakov A.Y., Ordonsky V.V. Design of nanocomposites with cobalt encapsulated in the zeolite micropores for selective synthesis of isoparaffins in Fischer-Tropsch reaction // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. P. 5019–5027.

201. Xu K., Cheng Y., Sun B., Pei Y., Yan Sh-R. Fischer-Tropsch synthesis over skeletal $Co/HZSM-5$ core-shell catalysts // *Acta Physica Sinica — Chinese Edition*. 2015. V. 31. No 6. P. 1137–1144.

202. Sartipi S., Dijk J.E., Gascon J., Kapteijn F. Toward bifunctional catalysts for the direct conversion of syngas to gasoline range hydrocarbons: H-ZSM-5 coated Co versus HZSM-5 supported Co // *Appl. Catal. A: Gen.* 2013. V. 456. P. 11–22.

203. M. Baranak, B. Gürünlü, A. Sarıoğlu, Ataç Ö., Atakül H. Low acidity ZSM-5 supported iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // *Catal. Today*. 2013. V. 207. P. 57–64.

204. Brosius R., Fletcher J.C.Q. Hydrocracking under Fischer-Tropsch conditions; the effect of CO on the mass transfer resistance by metal clusters // *J. Catal.* 2014. V. 317. P. 318–325.

205. Mordkovich V.Z., Ermolaev V.S., Mitberg E.B., Sineva L.V., Solomonik I.G., Ermolaev I.S., Asalieva E.Yu. Composite Pelletized Catalyst for Higher One-Pass Conversion and Productivity in Fischer-Tropsch Process // *Research in Chemical Intermediates*. 2015. V. 41. No 12. P. 9539–9550

Лилия Вадимовна Синева, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник

Владимир Зальманович Мордкович, доктор химических наук, заведующий отделом

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов

108840, Российская Федерация

г. Москва, г. Троицк, ул. Центральная, 7а

Lilia Sineva, PhD, leading research scientist

Vladimir Mordkovich, Ph.D., Dr.Sci., head of department

Technological institute for superhard and novel carbon materials

108840, 7a Tsentralnaya street, Moscow, Troitsk, Russia