

# ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В КАТАЛИЗЕ ГАЗОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ: КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША ЧАСТЬ 1.

**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 1.

**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

### 1. Введение

В современной России огромная часть добываемого природного газа или сжигается в лучшем случае для получения тепла и электроэнергии, или экспортируется. Количество газа, используемого как химическое сырье, не превышает 2 % от добываемого объема, тогда как химическая переработка газа делает возможным экспорт продуктов с более высокой стоимостью по сравнению с сырьевым газом. Поэтому необходима экономически обоснованная его переработка в углеводородное сырье, в том числе для производства моторных топлив. Для более широкого использования природного газа в качестве сырья для получения продуктов органического синтеза и компонентов моторных топлив необходимы новые технологии, для создания которых в большинстве случаев требуются новые каталитические системы [1].

Углеводороды, полученные из смеси CO и H<sub>2</sub> (синтезом Фишера–Тропша), остаются одним из основных альтернативных источников сырья для производства высококачественных моторных топлив [2–3]. Состав углеводородных смесей, образующихся в синтезе Фишера–Тропша (СФТ), зависит от свойств катализатора и условий синтеза [2–4]. Так, в присутствии кобальтовых катализаторов на основе традиционных оксидов алюминия, кремния или титана образуется широкий спектр углеводородов преимущественно линейного строения, в том числе высокомолекулярные. Для получения топливных фракций смесь углеводородов необходимо дополнительно переработать в довольно жестких условиях, обусловленных высокими

температурой и давлением и требующих дополнительного расхода водорода.

Возможность снижения среднего молекулярного веса образующихся в условиях низкотемпературного СФТ продуктов является актуальной задачей, решение которой позволит сократить технологическую цепочку получения компонентов моторных топлив из CO и H<sub>2</sub> (синтез-газа) на энергозатратную стадию гидрокрекинга. Сочетание в катализаторе свойств металла, активного в гидрополимеризации монооксида углерода (например, кобальта), и кислотных центров цеолита, активных в крекинге и изомеризации, позволит получить необходимый набор продуктов уже на выходе из реактора СФТ [5–7].

При разработке катализаторов синтеза жидких углеводородов напрямую из CO и H<sub>2</sub> необходимо учитывать основные проблемы СФТ — высокую экзотермичность и низкую производительность, что требует создания новых многофункциональных каталитических систем, способных обеспечить интенсивный тепло- и массообмен как в гранулах катализатора, так и в каталитическом слое в целом [8–12]. Одним из способов, обеспечивающих отвод тепла интенсифицированной реакции Фишера–Тропша, является ввод в состав каталитической системы теплопроводящих добавок, в частности, металлического алюминия [9, 11–13] или углеродных материалов [14]. Интенсивный массообмен на поверхности гранулы можно обеспечить, снижая диффузионные ограничения или средний молекулярный вес образующихся углеводородов. В первом случае необходима развитая система пор макро- и мезоразмеров, во втором —

источник атомарного водорода или другая дополнительная функция катализатора, например, кислотность Бренстеда.

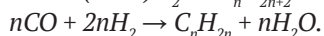
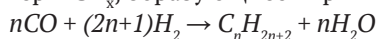
Понимание и использование взаимосвязей структура–производительность в каталитических материалах является важной задачей катализа как науки. СФТ в присутствии кобальтовых катализаторов является примером сложной системы, которая очень чувствительна к температуре реакции, поэтому может работать только в узком технологическом режиме, при этом состав продуктов синтеза определяется многочисленными параметрами.

Таким образом, настоящий обзор будет посвящен наиболее перспективным направлениям в катализе низкотемпературного СФТ, направленным на создание катализаторов, обладающих улучшенными свойствами для интенсификации тепло- и массообмена, применение которых позволит повысить производительность реактора со стационарным слоем.

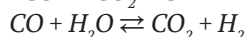
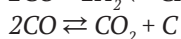
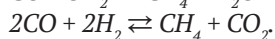
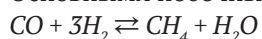
## 2. Синтез Фишера–Тропша – основные сведения

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) — это стадия семейства технологий переработки природного газа в жидкие продукты, определяющая аппаратное оформление всей технологической цепочки: от состава исходного синтез-газа (содержит не менее 50% об. смеси CO и H<sub>2</sub>) до количества итераций, необходимых для получения товарных продуктов. Термодинамически из CO и H<sub>2</sub> могут образовываться углеводороды любого молекулярного веса, вида и строения, кроме ацетилена [3, 15]. Однако в СФТ образование продуктов протекает через большое количество независимых друг от друга последовательных и параллельных реакций, поэтому термодинамическую вероятность образования тех или иных продуктов можно оценить только приблизительно, исходя из их одновременного равновесия. Соотношение скоростей всех реакций зависит от условий проведения синтеза, например, с повышением температуры доля олефинов и альдегидов в продуктах синтеза увеличивается, а парафинов — уменьшается, тогда как повышение давления способствует увеличению выхода высокомолекулярных углеводородов. В низкотемпературном СФТ доля разветвленных углеводородов с числом атомов углерода менее 14 мало зависит от углеродного числа и насыщенности водородом [16]. Из обогащенного водородом синтез-газа образуются главным образом парафины, а оксидом углерода — олефины и альдегиды, причем увеличивается вероятность зауглероживания катализатора. При этом реальное распределение продуктов СФТ заметно отличается от оцениваемого термодинамически, поскольку значительное влияние на него оказывают состав катализатора и условия синтеза.

Основные реакции СФТ описывают в соответствии с полимеризационным механизмом, в котором участвуют мономеры CH<sub>x</sub>, образующиеся при гидрировании CO [17–19]:



Основными побочными реакциями являются:



СФТ является хорошо отработанным процессом превращения синтез-газа в углеводороды, но многие фундаментальные вопросы остаются неясными из-за сложности реакции. Продукты синтеза Фишера–Тропша обычно следуют полимеризационному распределению Шульца–Флори–Андерсона [2–4, 15, 17], которое очень широкое и не позволяет повысить селективность образования каких-либо продуктов, например, бензиновой фракции или низших олефинов. Поэтому особое внимание научных исследований посвящено возможности управления селективностью, для этого разрабатываются новые подходы и стратегии для селективного превращения синтез-газа в определенный диапазон углеводородов [18–20]. Вторичные реакции, зависящие от длины цепи, вызывают отклонения от распределения типа Шульца–Флори–Андерсона и, таким образом, могут быть использованы для улучшения селективности в отношении желаемого диапазона продуктов.

Зарождение углеводородной цепи начинается с одновременной хемосорбции оксида углерода и водорода на поверхности катализатора [21]. Оксид углерода в этом случае соединяется углеродным атомом с металлом, вследствие чего ослабляется связь C–O и облегчается взаимодействие CO и H<sub>2</sub> с образованием первичного комплекса. На следующей стадии происходит дальнейшее ступенчатое присоединение поверхностного соединения, несущего один углеродный атом, и углеводородная цепочка удлиняется. Растущая линейная цепь, химически связанная с поверхностью катализатора, разрывается в результате β-элиминирования с образованием α-олефина, либо вследствие α-гидрирования с образованием линейного парафина [22–25]. Последний не проявляет реакционной способности в условиях СФТ в присутствии традиционных Co катализаторов и не принимает участия во вторичных превращениях [21]. Однако α-олефины могут как частично гидрироваться, так и повторно включаться в рост цепи после реадсорбции [26–27]. При повторной адсорбции олефинов возможность обрыва цепи в результате гидрирования уменьшается, вследствие чего увеличивается вероятность роста цепи и, следовательно, повышается отношение парафины/олефины. [25, 26–28]. Вероятность вторичных реакций с участием α-олефинов пропорциональна времени контакта и возрастает при увеличении числа атомов углерода в молекуле [26, 28]. Количество олефинов и парафинов в продуктах СФТ являются зависимыми и не могут быть изменены независимо. Это означает, что распределение продуктов определяется квазиреакционным или парожидкостным равновесием или их комбинацией [27].

Таким образом, синтезом Фишера–Тропша можно получить смесь углеводородов или смесь углеводородов и кислородсодержащих соединений любого строения [2–5]. В низкотемпературном варианте СФТ (190–210°C, 2 МПа) на кобальтовых катализаторах образуются в основном высокомолекулярные углеводороды с числом атомов углерода более 19 (часто называемые восками), требующие дополнительной гидропереработки в жестких условиях (300–450°C, 2–20 МПа) и большого избытка водорода (H<sub>2</sub>:сырье = 800–1500 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>), к тому же катализаторы гидрокрекинга часто содержат благородные металлы.

Низкотемпературный СФТ в присутствии цеолит-содержащих катализаторов — бурно развивающееся направ-

ление технологий GTL, позволяющее получать жидкие углеводороды топливного назначения напрямую из CO и H<sub>2</sub>, исключая стадию гидропереработки высокомолекулярных продуктов [9, 28–30]. Цеолиты широко используются во многих промышленных процессах переработки углеводородов, поэтому существует много литературы [31–32], 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 СФТ, незначительны и разрозненны. Тем не менее известно [33–38], что состав жидких углеводородов, полученных из CO и H<sub>2</sub> в присутствии Co-цеолитных катализаторов, во многом зависит от свойств цеолита.

Особенности молекулярно-массового распределения (ММР) продуктов СФТ оправдывают большой интерес к использованию кислотных свойств цеолитов в кобальтовых катализаторах для получения компонентов моторных топлив из CO и H<sub>2</sub> уже на выходе из реактора СФТ. В литературе обсуждаются различные варианты таких бифункциональных (гибридных, композитных) катализаторов для оптимизации расположения кобальт-содержащих центров образования углеводородов и цеолитных центров их вторичных превращений. Наиболее часто предлагается катализаторы СФТ физически смешивать с цеолитами, капсулировать в цеолитную оболочку, формовать со связующим и цеолитом в композиты или просто наносить активный в СФТ металл на цеолит.

Избирательность цеолитов позволяет разделять вещества по размеру и форме молекул, а их кислотные центры, на которых может протекать крекинг высокомолекулярных углеводородов, определяют молекулярный вес углеводородов, получаемых из CO и H<sub>2</sub> [39]. Спилловер углеводородов и интермедиатов с металлических центров на цеолитные обуславливает их участие во вторичных превращениях, что может позволить снять ограничения, налагаемые распределением Шульца–Флори–Андерсона. Например, линейные парафины могут подвергаться крекингу и изомеризации с образованием олефинов, изоолефинов, парафинов и изопарафинов с меньшей длиной цепи. При этом распределение продуктов синтеза можно контролировать, поскольку количество и сила кислотных центров цеолитов зависят, в частности, от отношения Si/Al и могут быть изменены в процессе приготовления [40].

Таким образом, разработка новых многофункциональных катализаторов СФТ — актуальная область исследований, одной из целей которой является сочетание нескольких типов активных центров в одном катализаторе. Активные центры таких катализаторов могут располагаться как в пространственно различных местах, так и прилегать друг к другу. Изменяя расстояние между активными центрами можно управлять составом продуктов синтеза.

### 3. Роль тепло- и массообмена в СФТ

СФТ представляет собой сложную трехфазную систему, в которой реагенты диффундируют из газовой фазы через жидкую пленку образующихся продуктов к активному центру на поверхности твердого катализатора, на котором происходит их адсорбция с последующим взаимодействием.

Этим формируются высокие требования к теплообмену [41–42]. Интенсификация этого процесса для использования его максимального потенциала возможна только в том случае, если при разработке новой каталитической системы учитывать свойства не только отдельной гранулы, но и всего катализаторного слоя в целом. Т.е. катализатор, разработанный для применения в слэб-реакторе, не будет работать в стационарном слое, по крайней мере, без дополнительной оптимизации формы гранулы и ее пористой системы, а гранулы, разработанные для трубчатого реактора с диаметром труб 10 мм, не будут также эффективно работать в трубе диаметром 25 мм.

При этом нельзя забывать, что низкотемпературный СФТ является сильно экзотермическим процессом, в котором контроль температуры является критически важной проблемой. Энтальпия основной реакции составляет 165 кДж/моль CO, а ММР продуктов синтеза чувствительно к температуре катализатора. Поэтому неэффективный контроль температуры приведет к смещению распределения в сторону более легких углеводородов, в первую очередь — метана, что крайне нежелательно. Соответственно, теплопроводность является одним из ключевых вопросов для создания высокоэффективного гранулированного катализатора СФТ. Отвод тепла от активных центров, на которых протекает гидрополимеризация CO, за счет статической теплопроводности гранул традиционных катализаторов на основе оксидов незначительна, что приводит к неизотермической работе гранул с наличием горячих точек, которые, в свою очередь, приводят к спеканию частиц кобальта и усилению его взаимодействия с носителем, а, следовательно, к потере селективности и быстрой дезактивации катализатора [12, 43–44].

Для создания теплопроводящего катализаторного слоя чаще всего предлагают использовать структурированные катализаторы, например, металлические монолиты из алюминия или сплавов [11, 43, 45–47], металлические пены из алюминия или меди [12, 48–51] или углеродные материалы: нановолокна, войлок и т.п. [52–53]. Такие решения позволили авторам повысить производительность и селективность катализаторов. Основными недостатками этих каталитических систем является сложность закрепления катализатора на металлической структуре в случае использования монолитов и равномерное его распределение в ячейках пен. Кроме того, при покрытии монолита катализатором необходимо обеспечить оптимальную толщину слоя катализатора для снижения диффузионных ограничений [43]. А из-за высокой доли пустот в структуре пены появляется необходимость ее регулирования для достижения оптимального компромисса между объемной активностью катализатора и хорошими тепловыми характеристиками [49]. Гораздо реже порошок теплопроводящего компонента вводят в состав гранулы [13, 54–56].

В [57] детально обсуждается влияние жидких продуктов на коэффициент эффективной теплопроводности и наличие корреляции между этим коэффициентом и вероятностью роста цепи. Кобальт наносили на SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> и SiC, которые существенно различаются по собственной теплопроводности. Для каждого катализатора были проведены 4 группы экспериментов: 1) до восстановления; 2) после



восстановления; 3) во время СФТ; 4) после СФТ. Коэффициенты эффективной теплопроводности рассчитывали на основе двумерных температурных профилей, полученных в результате экспериментов. Показано, что коэффициент эффективной теплопроводности в условиях реакции увеличивается в 2–3 раза по сравнению со остальными «холостыми» случаями 1, 2 и 4.

Авторы [58] исследовали влияние больших количеств жидкости на показатели СФТ и гидрокрекинга в присутствии соответственно Co-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20 мас.% Co, 0,5 мас.% Re, 3 мкм  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и Pt-ZSM-5 (0,5 мас.% Pt, 1,5 мкм H-ZSM-5 с Si/Al=40). Размер частиц катализаторов составлял 50–100 мкм. Синтез проводили в микрореакторе при 225–255°C, H<sub>2</sub>/CO = 1,6–2,0, скорости синтез-газа 6–12 г/(г<sub>катФТ</sub>·ч) и 30 бар. Установлено, что внутренняя диффузия в порах катализаторов, заполненных жидкими углеводородами, оказывает незначительное влияние на активность катализатора СФТ и не влияет на гидрокрекинг. Однако авторы отмечают возможное влияние градиента концентрации водорода в заполненных жидкостью порах, которая составляет 62% от внешней. Основной причиной снижения активности катализаторов СФТ, по мнению авторов, является ограничения во внешней диффузии, вызванные образованием агломератов жидкой фазы, превышающих размер частиц катализатора в 5 раз, а гидрокрекинга — образование каналов в таких блоках, по которым газ продвигается без контакта с активными центрами катализатора.

Таким образом, очевидно, что массоперенос в гранулах катализатора, как и в слое катализатора, играет не менее важную, чем теплопроводность, роль, которую необходимо учитывать при разработке новых каталитических систем для СФТ. В частности, массоперенос оказывает значительное влияние на вероятность повторной реадсорбции олефинов-первичных продуктов СФТ и на отношение H<sub>2</sub>/CO вблизи активных центров: первая увеличивается, приводя к повышению селективности образования тяжелых углеводородов, а второе, также увеличиваясь, приводит к росту скорости реакции [59–60]. Интенсифицировать массообмен можно, снижая длину диффузии в гранулах катализатора, что возможно при использовании катализаторов core-shell (eggshell), в которых активный металл наносится только на внешнюю поверхность гранулы. Этого можно достигнуть, «защищая» внутренние поры носителя жидким наполнителем и жестким контролем за временем контакта между пропиточным раствором и носителем [61].

Интенсифицировать массообмен на поверхности гранул можно, *in situ* «очищая» поверхность катализатора от высокомолекулярных продуктов и промежуточных соединений. Так, в [62] обсуждается механизм «очищающего» действия «вторичного» водорода, который после диссоциативной адсорбции на платине перемещается на кобальт и способствует обогащению активной поверхности водородом, увеличивая вероятность гидрирования полупродуктов. Понятно, что при этом образуются более легкие продукты. Поэтому логично предположить, что в качестве инструмента для «очищения» поверхности *in situ* можно использовать цеолиты, активные в крекинге и гидрокрекинге высокомолекулярных углеводородов. При этом важно таким образом сформировать каталитическую систему, чтобы крекинг/гидрокрекинг не были чересчур глубокими

и позволяли получать жидкие углеводороды, а не газобразные [30, 63–68].

Таким образом, основную проблему СФТ — экзотермичность и чувствительность к температуре реакции — можно решить, создавая в каталитической системе теплопроводящую сеть и улучшенный массообмен. В присутствии стационарного слоя гранул таких многофункциональных катализаторов можно увеличивать нагрузку по синтез-газу и температуру синтеза, а, следовательно, и конверсию СО и производительность объема катализатора. При этом технологическая цепочка получения синтетических компонентов моторных топлив сократится на стадию гидрокрекинга, требующего высоких температур и давлений, большого количества водорода и благородных металлов в составе катализатора.

#### 4. Основные сведения о кобальтовых катализаторах СФТ

СФТ протекает в присутствии металлов VIII группы, из которых промышленное применение нашли только кобальт и железо [2–5, 15, 17, 69]. Железные катализаторы проявляют высокую активность в интервале температур 200–350°C при давлении 2–3 МПа. Обычно железные катализаторы позволяют синтезировать смеси с большим содержанием олефинов, разветвленных парафинов и кислородосодержащих соединений. Плавленные железные катализаторы применяют в высокотемпературном СФТ в реакторах с псевдооживленным слоем. Гидрирующая функция кобальтовых катализаторов выше, чем железных, в их присутствии образуются главным образом парафины линейного строения. Кроме того, температура синтеза в присутствии железных катализаторов обычно выше (240–350°C), чем в присутствии кобальтовых (190–260°C). При температурах выше 250°C активно протекают реакции водяного газа и диспропорционирования СО. В результате реакции водяного газа образуется дополнительное количество водорода, поэтому при синтезе в присутствии катализаторов на основе железа используют соотношение H<sub>2</sub>/CO в среднем несколько ниже (не более 1,8), чем в присутствии кобальта (1,8–2,1). В присутствии Со катализаторов может протекать иницирование реакции роста углеводородной цепи олефинами, что приводит к увеличению количества разветвленных углеводородов [70–71]. Поэтому именно этот металл предпочтителен для получения смесей углеводородов топливного назначения.

В качестве структурных промоторов катализаторов СФТ обычно используют оксиды, такие как оксид алюминия, кремния, циркония [72], тория, титана, кальция, бария, лантана [73], марганца [74], хрома, ванадия, молибдена, вольфрама, цинка [75], бора [76] и других [15, 77]. Они способствуют образованию развитой поверхности катализатора, препятствуют рекристаллизации каталитически активной фазы, ее спеканию и сильному взаимодействию металл-носитель.

Энергетические промоторы (активирующие добавки) увеличивают скорость химической реакции и влияют на ее селективность. Такие свойства могут проявлять химически активные структурные промоторы. Энергетические промоторы (особенно щелочные металлы) значительно влияют и на структуру катализатора (поверхность, распределе-

ние пор). Щелочные промоторы чаще всего используют в составе железных катализаторов в высокотемпературном синтезе, направленном на получение широкого спектра химических продуктов [78]. Наиболее распространенными энергетическими промоторами кобальтовых катализаторов является рений [79] и некоторые металлы платиновой группы [80–81].

Немаловажную роль в формировании свойств катализатора играет носитель, поскольку его участие заключается не только в увеличении активной поверхности катализатора, то есть количества активных центров, но и их «качества», а именно — селективности [15, 17]. Необходимым требованием является стабильность в условиях синтеза. Катализаторы, используемые в псевдоожиженном слое и сларри-реакторах, должны также обладать устойчивостью к истиранию [82]. Для этого в носители вводят добавки: оксидов титана и лантана в носитель на основе оксида алюминия [83], оксидов алюминия и кремния в носитель на основе оксида титана [84] и т.п., используют особые приемы при приготовлении, например, сушка распылением [85] или использование смеси частиц различного размера при формовании [86]. В качестве носителей железных катализаторов используют чаще всего  $\gamma$ -оксид алюминия [87] и оксид кремния [88]. Кобальтовых — еще и оксиды титана [89], циркония, цинка [90], а также шпинели [91] и смешанные оксиды [92].

В СФТ активны и скелетные катализаторы [93], т.е. кобальт и железо Ренея. Однако из-за стоимости и низкой удельной массовой производительности эти катализаторы не нашли большого применения, хотя в 90-х гг. интерес к ним увеличился, в частности, и из-за попыток увеличить теплопроводность каталитического слоя [94–100].

Способы приготовления катализаторов СФТ не отличаются от обычно применяемых для приготовления гетерогенных каталитических систем: осаждение, смешение, пропитка (как правило, многостадийная) [15, 17, 101–102]. В реакторах с подвижным слоем катализатора используют железные сплавные катализаторы. Формование катализаторов или носителей может быть проведено любым известным способом: экструзией, окаткой, прессованием, жидкостной формовкой, прокаткой [15, 17, 77]. Форма гранул также может быть самой разнообразной: цилиндры, шарики, сферы, звездочки, кольца, полые цилиндры и т.д. Размер частиц катализаторов для стационарного слоя обычно составляет 2–5 мм, для движущегося — 30–150 мкм, для суспендированного в жидкости — 1–10 мкм.

Разработкой кобальтовых катализаторов СФТ занимаются как крупнейшие нефте- и газоперерабатывающие компании, так и компании, специализирующиеся на изготовлении носителей и катализаторов (например, BASF [103–105], Johnson Matthey [106–108]). Исследования посвящены в основном Со катализаторам для процессов в стационарном (Shell [109–111]) и в суспендированном слое (Sasol [112–114], BP [115–117]). Как правило, каталитическая система кроме 12–30 мас.% активного металла содержит минимум один металлический промотор (Ru, Re, Pt, Rh, Pd) и минимум один оксидный (La, Zr, щелочные металлы), а также носитель. В качестве носителя большинство компаний предпочитают использовать оксид алюминия, реже — оксиды кремния, титана, цинка. Целью

большинства разработок является повышение активности катализатора за счет введения нескольких промоторов, модифицирования носителя, варьирования условий промежуточных обработок и активации. В некоторых случаях целью ставится повышение селективности, стабильности или вероятности роста углеводородной цепи. Целевым продуктом практически во всех случаях являются тяжелые углеводороды для последующего гидрокрекинга с получением компонентов дизельного и ракетного топлив. Это связано с тем, что в промышленности реализован только двухстадийный синтез Фишера–Тропша с получением восков, подвергаемых дальнейшей гидропереработке. Для увеличения вероятности роста углеводородной цепи в состав носителя вводят второй оксид (катализаторы на основе шпинелей, силикатов или смешанных оксидов). Ряд работ посвящены регенерации катализаторов, улучшению их механических свойств. При этом активность катализатора, как правило, снижается по сравнению с исходной.

Обзор направлений, посвященный созданию и усовершенствованию кобальтовых катализаторов СФТ, показал, что было сделано множество попыток разработать формулу высокоактивного катализатора, демонстрирующего в идеальных лабораторных условиях производительность 600 и даже 800 кг углеводородов  $C_5+$  с 1 м<sup>3</sup> катализатора в час. Однако как только такой катализатор формовали, убирали разбавляющую засыпку и прочие послабления, так производительность снижалась до обычных 90–100 кг  $C_5+$ /(м<sup>3</sup>·ч).

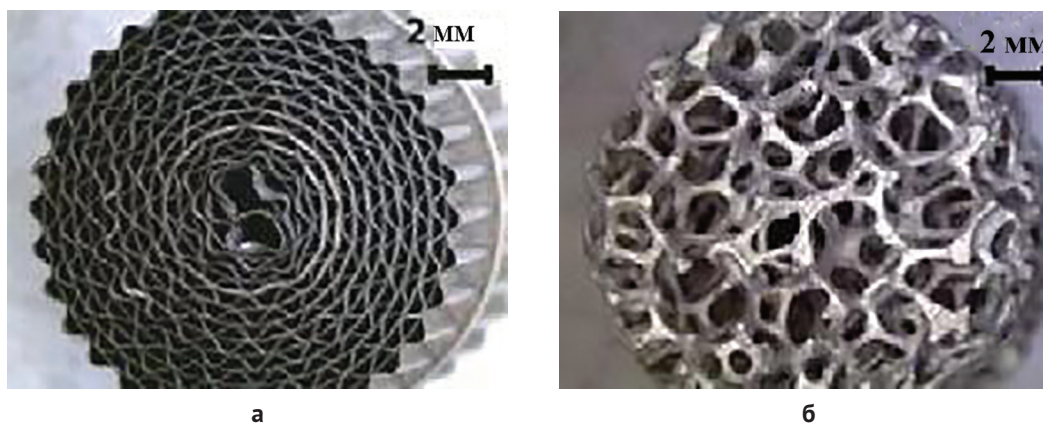
## 5. Со катализаторы СФТ на основе теплопроводящих добавок

Как уже говорилось выше, процесс получения углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> отличается экзотермичностью и чувствительностью к температуре реакции. Повышение температуры синтеза приводит к увеличению общей активности катализатора, однако селективность в отношении образования жидких и твердых углеводородов заметно снижается из-за значительного увеличения выхода побочных продуктов синтеза. Для создания высокопроизводительного и селективного катализатора необходимы решения, позволяющие обеспечить устойчивость катализатора к перегревам, а, следовательно, и изотермичность реактора.

Формированию оптимального распределения температур в слое катализатора способствует улучшение тепло- и массопереноса в каждой отдельной грануле катализатора. Каталитические гранулы имеют пористую внутреннюю структуру. Диффузионные ограничения в пористой частице оказывают существенное влияние на термостабильность пористой системы с внутренним тепловыделением. Каталитическая частица может потерять свою термическую стабильность в результате преобладания тепловыделения в объеме частиц над интенсивностью отвода тепла к продуктам синтеза в слое. В этом случае неконтролируемый нагрев частиц приведет к потере термостабильности всего реактора [118].

Очевидно, что процессы диффузионного сопротивления в порах частиц способствуют снижению скорости химических реакций и интенсивности тепловыделения [119]. Кроме того, диффузионное сопротивление внутри пористой частицы может инициировать колебательный режим

**Рис. 1.** Металлические структуры для нанесения активных компонентов [121]:  
а — монолит,  
б — пена



со значительными амплитудами температуры и концентраций газообразных компонентов [118].

Использование катализаторов СФТ с высокой теплопроводностью позволяет интенсифицировать теплообмен в реакторе с неподвижным слоем. Так, в статье [48], в которой порошок (149–177 мкм) катализатора 15% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наносили на структуру, полученную спеканием медного волокна, показано, что градиент температур от центра слоя до стенок реактора диаметром 41 мм не превышал 6,4°C, что способствовало повышению селективности СФТ в образовании тяжелых углеводородов.

Наиболее популярным направлением в разработке каталитических систем, характеризующихся высокой теплопроводностью, является использование структурированных катализаторов, которые представляют собой металлические монолиты [11, 43, 45–47] или пены [49–50, 120] в качестве подложки для нанесения активного в СФТ катализатора (рис. 1). Так, в работах [11, 43] на поверхность металлического алюминиевого монолита осаждали катализатор Co-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что позволило повысить выход углеводородов C<sub>5+</sub> без значительного увеличения селективности по метану за счет увеличения температуры синтеза. А в работе [49] показано, что использование никелевой пены, покрытой катализатором Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приводило к повышению производительности по углеводородам C<sub>5+</sub> за счет возможности повысить температуру синтеза без снижения селективности. Авторы [120] объясняют повышение селективности образования углеводородов C<sub>5+</sub>, полученное в присутствии кобальтового катализатора, нанесенного на вспененный карбид кремния, высокой теплопроводностью носителя и наличием мезо- и макропористости.

Одним из недостатков таких систем является необходимость покрытия металлической подложки материалом, позволяющим «закрепить» и диспергировать активные компоненты для снижения вероятности разрушения и потери активной фазы в условиях синтеза. Это имеет особое значение, поскольку структурированные катализаторы сохраняют активность и селективность исходного порошкообразного катализатора только при условии, что толщина такого покрытия достаточно мала [45]. Кроме того, использование металлической пены требует дополнительной оптимизации доли пустот в ее структуре [50]. Другим недостатком является сложность загрузки структурированных катализаторов в реактор с неподвижным слоем.

Авторы [121], наоборот, считают одним из основных преимуществ использования металлических подложек для

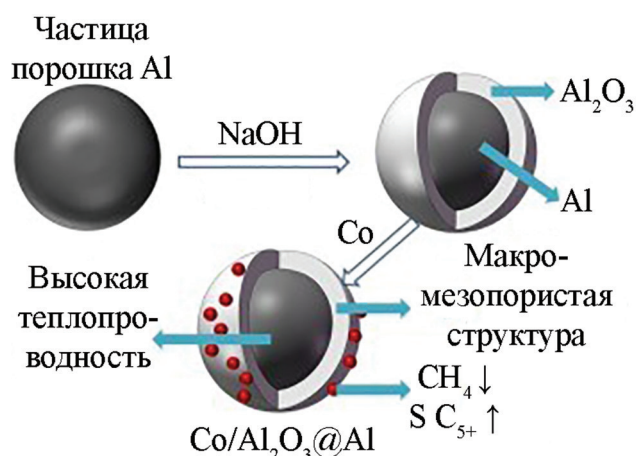
приготовления структурированных катализаторов возможность нанесения тонкого слоя катализатора с контролируемой толщиной. В работе было исследовано влияние структуры таких подложек — монолит, пена и микроканальные блоки с перпендикулярными каналами для реакции и теплоотвода, — на которые наносили порошкообразный катализатор 20%Co–0,5%Re/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на показатели СФТ. Показано, что на селективность образования метана в первую очередь влияет толщина слоя катализатора, а именно снижение концентрации СО в порах катализатора по мере увеличения диффузионного расстояния.

Углеродные материалы, такие как нанотрубки, нановолокна, сферы и мезопористый углерод, также часто предлагаются в качестве подложек для нанесения активных в СФТ компонентов благодаря своей высокой теплопроводности и относительно слабому взаимодействию металл-носитель [51–53, 122, 123]. Однако сложный метод получения таких материалов и их высокая стоимость препятствуют применению в промышленном масштабе. Так, в патенте [123] для получения высокоактивного, селективного и стабильного катализатора СФТ используют пористый графит или графеновые нанокapsулы, а активный металл располагается в порах или нанокapsулах. При этом увеличение конверсии СО сопровождается ростом выхода СО<sub>2</sub>, который достигает 50%. А в патенте [124] в качестве носителя катализатора для проведения процессов в сларри-реакторе или в псевдоожигном слое, в том числе СФТ, предлагают использовать углеродное фибриллярное образование, которое содержит множество углеродных фибрилл, состоящих из параллельно расположенных слоев из упорядоченных атомов углерода со структурой графита с внешним диаметром 3,5–75 нм и отношением длины к диаметру 5. Углеродное волокно в виде цилиндров длиной не более 3 мм и диаметром не более 20 мкм в качестве компонента кобальтового катализатора СФТ используют и в [125]. Показано, что благодаря улучшенной теплопроводности катализатора повышаются производительность и селективность образования целевых продуктов и снижается селективность образования метана.

Кроме разных видов углерода в качестве носителя кобальтового катализатора СФТ предлагается использовать сплавы металлов, например, MgAl [126] и металлы, например, алюминий.

Впервые порошок металлического алюминия в качестве носителя кобальтового катализатора СФТ был применен в ИОХ им. Н.Д.Зелинского РАН в лаборатории чл.-корр.





**Рис. 2.** Структура композита  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Al}$  с высокой теплопроводностью [13]

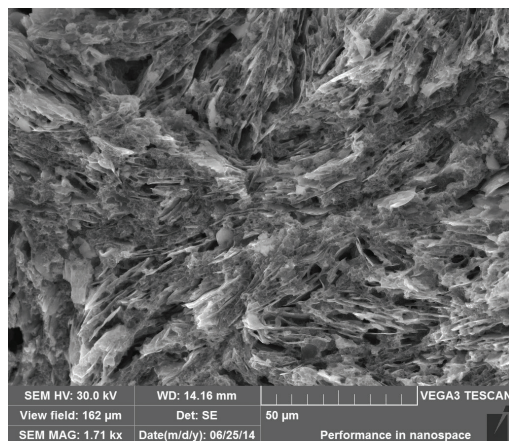
А.Л. Лапидуса [127]. Кобальт наносили пропиткой мелко-дисперсного порошка металлического алюминия водным раствором его нитрата. Катализатор прокаливали, активировали в токе водорода при 450–500°C и тестировали в СФТ при 160–210°C и атмосферном давлении в реакторе со стационарным слоем. Перед загрузкой порошковый катализатор смешивали с кварцем в объемном соотношении 1:3. Показано, что такой катализатор обладает повышенной термической проводимостью, благодаря которой достигается высокая селективность образования углеводородов  $\text{C}_{5+}$  (до 90%) и стабильность работы катализатора.

В составе композитных катализаторов СФТ металлический алюминий предлагают использовать в работах [13, 54]. Носитель  $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Al}$  для такого катализатора был приготовлен травлением порошка металлического Al с помощью NaOH с последующим промыванием и высушиванием на воздухе при 100°C в течение 10 ч и прокаливанием при 550°C в течение 6 ч. На полученный композит наносили кобальт. В некоторых случаях носитель  $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Al}$  модифицировали тетраэтоксисиланом для снижения степени взаимодействия Co-носитель (Рис. 2). Измерение методом лазерной вспышки показало, что коэффициент теплопроводности композита  $\text{Co}/\text{SAI}_2\text{O}_3@\text{Al}$  в 30 раз выше, чем у  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Кроме того, было показано, что в слое катализатора  $\text{Co}/\text{SAI}_2\text{O}_3@\text{Al}$  поддерживается равномерный радиальный градиент температуры даже без использования те-

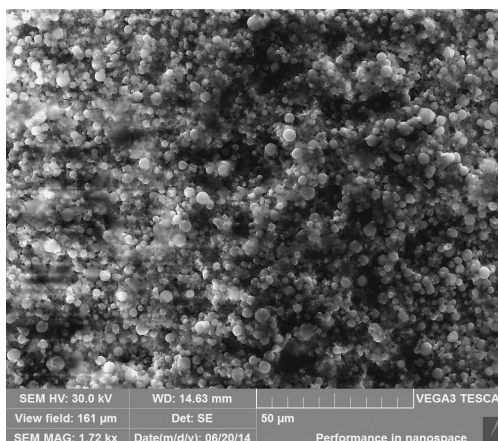
плоносителя, что указывает на хорошую теплопроводность внутри реактора. При этом повышалась термическая устойчивость слоя катализатора. В результате авторы наблюдали повышение конверсии CO и селективности образования углеводородов  $\text{C}_{5+}$  и снижение — образования метана.

В [55–56] исследовали влияние введения теплопроводящей добавки (порошок алюминия, меди или цинка) в кобальтовый катализатор СФТ на его основные каталитические характеристики. Порошки металлов добавляли при приготовлении носителя, смешивая его с остальными компонентами носителя на стадии приготовления пасты для экструзии. На носитель пропиткой наносили 20 мас.% кобальта, прокаливали и активировали в токе водорода. Синтез проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем неразбавленного катализатора при 2 МПа и объемной скорости подачи синтез-газа 1000–5000 ч<sup>-1</sup> ( $\text{CO}:\text{H} = 1:2$ ) в диапазоне температур 170–260°C. Установлено, что наиболее перспективным для улучшения теплоотвода в каталитическом слое является алюминий, который позволяет создать эффективную теплопроводящую сеть и улучшить основные каталитические характеристики. Причем важным параметром является объем пор катализатора: значительное снижение объема пор приводит к ухудшению тепло- и массопереноса в грануле, что отрицательно влияет на производительность и селективность. Показано, что оптимальное соотношение теплопроводности и пористости достигается при введении в состав носителя алюминия в форме чешуек (Рис. 3).

Следует отметить, что использование скелетного кобальта (кобальта Ренея) в качестве активного металла СФТ также может способствовать повышению теплопроводности гранул катализатора на его основе благодаря наличию собственной теплопроводности [128]. Кроме того, такой прием может позволить снизить негативное влияние основного побочного продукта СФТ — воды — благодаря его структуре, исключаяющей взаимодействие с другими компонентами катализатора в условиях низкотемпературного СФТ, и отсутствию кластеров Co, способных агломерироваться. Активность кобальта Ренея в СФТ была установлена в 1934 году, но поскольку его удельная активность оказалась существенно ниже, чем железных катализаторов, применявшихся в то время в промышленности [129–130], исследования в этой области были остановлены. Кроме того, скелетные металлы пиррофорны, что затрудняет их производство, транспорти-



**а**



**б**

**Рис. 3.** Электронные микрофотографии поверхности катализаторов на основе порошка металлического алюминия в виде чешуек (а) и сфер (б) [55]

ровку и хранение. Все эти недостатки снизили интерес к катализаторам на их основе. Однако по мере разработки новых методик получения исходных сплавов, их выщелачивания и пассивации, и оптимизации старых, интерес к скелетному кобальту как катализатору СФТ снова возрос [98, 131–134].

Не вызывает сомнения, что управление температурой является ключевой задачей для интенсификации СФТ в многотрубных реакторах с неподвижным слоем катализатора. Для этого разрабатываются различные приемы организации каталитического слоя и создаются новые катализаторы, обладающие высокой теплопроводностью. Все это позволяет проводить СФТ с большой тепловой нагрузкой и высокой конверсией СО, избегая перегревов как в грану-

лах, так и в слое катализатора [135]. Таким образом, производительность на объем реактора может быть повышена.

Однако повышение производительности слоя катализатора невозможно без интенсификации массообмена, которая может быть осуществлена, создавая дополнительную макро- и мезопористость, снижая длину диффузии за счет расположения активных кобальтовых центров только на внешней поверхности гранул или «очищая» поверхность катализатора от высокомолекулярных продуктов и промежуточных соединений *in situ*, например, добавляя платину для увеличения количества диссоциативно адсорбированного водорода, как предложено в [62], или цеолит для создания центров крекинга.

#### Литература

1. Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Nikitin A.V., Fokin I.G., Makaryan I.A., Berzigiyarov P.K., Aldoshin S.M. Perspective tendencies in development of small scale processing of gas resources // *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89. No 8. P. 1033–1047.
2. Ronald F., Probst R., Edwin H. (Eds.) *Synthetic Fuels*. New York: Courier Corporation, 2006. 490 pp.
3. Maitlis P.M., Klerk A. (Eds.) *Greener Fischer–Tropsch Processes*. Weinheim: Wiley–VCH, 2013. 372 pp.
4. Dry M., Steynberg A. (Eds.) *Fischer–Tropsch Tech. Stud. / Sur. Sci. and Cat. Amst.*: Elsevier B.V., 2004. 700 pp.
5. Липидус А.Л., Крылова А.Ю. Каталитический синтез изоалканов и ароматических углеводородов из СО и H<sub>2</sub>. // *Успехи химии*. 1998. Т. 67. С. 1032–1043.
6. Wang Y., Wu H., Zhang Q., Tang Q. Cobalt nanoparticles prepared in faujasite zeolites by borohydride reduction. // *Mic. Mes. Mater.* 2005. V. 86. P. 38–49.
7. 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.
8. Derevich I.V., Ermolaev V.S., Mordkovich V.Z. Unstable Thermal Modes in Fischer–Tropsch Reactors With Fixed Pelletized Catalytic Bed / *Proceedings of the 14th International Heat Transfer Conference (IHTC14)*. Washington, DC, USA. 2010. P. 1–10.
9. Ermolaev V., Gryaznov K., Mitberg E., Mordkovich V., Tret'yakov V. Laboratory and pilot plant fixed-bed reactors for Fischer–Tropsch synthesis: Mathematical modeling and experimental investigation // *Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 138. P. 1–8.
10. Zhu J., Yang J., Lillebø A.H., et al, // *Catal. Today*. 2013. V. 215. P. 121–130.
11. Merino D., Sanz O., Montes M. Effect of catalyst layer macroporosity in high-thermal-conductivity monolithic Fischer–Tropsch catalysts // *Fuel*. 2017. V. 210. P. 49–57.
12. Fratalocchi L., Visconti C.G., Groppi G., Lietti L., Tronconi E. Intensifying heat transfer in Fischer–Tropsch tubular reactors through the adoption of conductive packed foams // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 349. P. 829–837.
13. Wang D., Chen C., Wang J., Jia L., Hou B., Li D. High thermal conductive core-shell structured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Al composite supported cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis // *Appl. Catal. A: Gen.* 2016. V. 527. P. 60–71.

#### Bibliography

1. Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Nikitin A.V., Fokin I.G., Makaryan I.A., Berzigiyarov P.K., Aldoshin S.M. Perspective tendencies in development of small scale processing of gas resources // *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89. No 8. P. 1033–1047.
2. Ronald F., Probst R., Edwin H. (Eds.) *Synthetic Fuels*. New York: Courier Corporation, 2006. 490 pp.
3. Maitlis P.M., Klerk A. (Eds.) *Greener Fischer–Tropsch Processes*. Weinheim: Wiley–VCH, 2013. 372 pp.
4. Dry M., Steynberg A. (Eds.) *Fischer–Tropsch Tech. Stud. / Sur. Sci. and Cat. Amst.*: Elsevier B.V., 2004. 700 pp.
5. Lapidus A.L., Krylova A.Yu. Catalytic synthesis of isoalkanes and aromatic hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub> // *Russian Chem. Reviews*. 1998. V. 67. No 11. P. 941–950.
6. Wang Y., Wu H., Zhang Q., Tang Q. Cobalt nanoparticles prepared in faujasite zeolites by borohydride reduction. // *Mic. Mes. Mater.* 2005. V. 86. P. 38–49.
7. 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.
8. Derevich I.V., Ermolaev V.S., Mordkovich V.Z. Unstable Thermal Modes in Fischer–Tropsch Reactors With Fixed Pelletized Catalytic Bed / *Proceedings of the 14th International Heat Transfer Conference (IHTC14)*. Washington, DC, USA. 2010. P. 1–10.
9. Ermolaev V., Gryaznov K., Mitberg E., Mordkovich V., Tret'yakov V. Laboratory and pilot plant fixed-bed reactors for Fischer–Tropsch synthesis: Mathematical modeling and experimental investigation // *Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 138. P. 1–8.
10. Zhu J., Yang J., Lillebø A.H., et al, // *Catal. Today*. 2013. V. 215. P. 121–130.
11. Merino D., Sanz O., Montes M. Effect of catalyst layer macroporosity in high-thermal-conductivity monolithic Fischer–Tropsch catalysts // *Fuel*. 2017. V. 210. P. 49–57.
12. Fratalocchi L., Visconti C.G., Groppi G., Lietti L., Tronconi E. Intensifying heat transfer in Fischer–Tropsch tubular reactors through the adoption of conductive packed foams // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 349. P. 829–837.
13. Wang D., Chen C., Wang J., Jia L., Hou B., Li D. High thermal conductive core-shell structured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Al composite supported cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis // *Appl. Catal. A: Gen.* 2016. V. 527. P. 60–71.



14. Kim J., Nese V., Joos J., Jeske K., Duyckaerts N., Pfänder N., Prieto G.. Directional freeze-cast hybrid-backbone meso-macroporous bodies as micromonolith catalysts for gas-to-liquid processes // *J. Mater. Chem. A*. 2018. V. 6. No 44. P. 21978–21989.
15. Фальбе Ю.М. Химические вещества из угля. Пер. с нем. под ред. И.В. Калечица. М.: Химия. 1980. 616 с.
16. Shi B., Keogh R. A., Davis B. H. Fischer–Tropsch synthesis: The formation of branched hydrocarbons in the Fe and Co catalyzed reaction. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005. V. 234. P. 85–97.
17. Хенрици–Оливэ Г., Оливэ С. Химия каталитического гидрирования СО. М.: Мир. 1987. 248 с.
18. C. Kibby, K. Jothimurugesan, T. Das, Lacheen H. S., Rea T., Saxton R. J. Chevron’s gas conversion catalysis-hybrid catalysts for wax-free Fischer–Tropsch synthesis // *Cat. Today*. 2013. V. 215. P. 131–141.
19. K. Cheng, J. Kang, D. L. King, Subramanian V., Zhou C., Zhang Q., Wang Y. Advances in catalysis for syngas conversion to hydrocarbons // *Advances in Catal.* 2017. V. 60. P. 125–208.
20. 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. No 5. P. 1251–1264.
21. Gholami Z., Zabidi N.A.M., Gholami F., Ayodele O.B., Vakili M. The influence of catalyst factors for sustainable production of hydrocarbons via Fischer–Tropsch synthesis // *Revs Chem. Eng.* 2019. V. 33. No 4. P. 337–358.
22. Van Santen R.A., Ciobică I.M., Van Steen E., Ghouri M.M. Mechanistic Issues in Fischer–Tropsch Catalysis // *Advances in Catalysis*. 2011. V. 54. P. 127–187.
23. Kuipers E.W., Vinkenburg I.H., Oosterbeek H. Chain Length Dependence of  $\alpha$ -Olefin Readsorption in Fischer–Tropsch Synthesis // *J. Catal.* 1995. V. 152. P. 137–146.
24. Masuku, C.M., Hildebrandt, D., Glasser, D. B.H. Davis. Steady-State Attainment Period for Fischer–Tropsch Products // *Top. Catal.* 2014. V. 57. No 6–9. P. 582–587.
25. Sage V., Burke N. Use of probe molecules for Fischer–Tropsch mechanistic investigations: A short review // *Catal. Today*. 2011. V. 178. No 1. P. 137–141.
26. Bhatelia T., Li C.E., Sun Y., Hazewinkel P., Burke N., Sage V. Chain length dependent olefin re-adsorption model for Fischer–Tropsch synthesis over Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Fuel Proc. Tech.* 2014. V. 125. P. 277–289.
27. A.A. Muleja, Y. Yao, D. Glasser, D. Hildebrandt. A study of Fischer–Tropsch synthesis: Product distribution of the light hydrocarbons // *Appl. Catal. A: Gen.* 2016. V. 517. P. 217–226.
28. Ermolaev I.S., Ermolaev V.S., Modkovich V.Z. Efficiency of Gas-to-Liquids Technology with Different Synthesis Gas Production Methods // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 2758–2763.
29. Javed M., Zhang G., Gao W., Cao Y., Dai P., Ji X., Lu C., Yang R., Xing C., Sun J. From hydrophilic to hydrophobic: A promising approach to tackle high CO<sub>2</sub> selectivity of Fe-based Fischer–Tropsch microcapsule catalysts // *Catal. Today*. 2018, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.08.010>
30. Sousa-Aguiar E.F., Noronha F.B., Faro A., Jr. The main catalytic challenges in GTL (gas-to-liquids) processes // *Catal. Sci. Technol.* 2011. V. 1. P. 698–713.
31. Busca G. Heterogeneous Catalytic Materials. Elsevier, 2014. 478 pp.
14. Kim J., Nese V., Joos J., Jeske K., Duyckaerts N., Pfänder N., Prieto G.. Directional freeze-cast hybrid-backbone meso-macroporous bodies as micromonolith catalysts for gas-to-liquid processes // *J. Mater. Chem. A*. 2018. V. 6. No 44. P. 21978–21989.
15. Falbe J. Chemical Feedstocks from Coal. Georg Thieme Verlag, 1977. 598 pp.
16. Shi B., Keogh R. A., Davis B. H. Fischer–Tropsch synthesis: The formation of branched hydrocarbons in the Fe and Co catalyzed reaction. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005. V. 234. P. 85–97.
17. Henrici–Olivé G., Olivé S. The Chemistry of the Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide. Springer-Verlag, 1984. 241 pp.
18. C. Kibby, K. Jothimurugesan, T. Das, Lacheen H. S., Rea T., Saxton R. J. Chevron’s gas conversion catalysis-hybrid catalysts for wax-free Fischer–Tropsch synthesis // *Cat. Today*. 2013. V. 215. P. 131–141.
19. K. Cheng, J. Kang, D. L. King, Subramanian V., Zhou C., Zhang Q., Wang Y. Advances in catalysis for syngas conversion to hydrocarbons // *Advances in Catal.* 2017. V. 60. P. 125–208.
20. 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. No 5. P. 1251–1264.
21. Gholami Z., Zabidi N.A.M., Gholami F., Ayodele O.B., Vakili M. The influence of catalyst factors for sustainable production of hydrocarbons via Fischer–Tropsch synthesis // *Revs Chem. Eng.* 2019. V. 33. No 4. P. 337–358.
22. Van Santen R.A., Ciobică I.M., Van Steen E., Ghouri M.M. Mechanistic Issues in Fischer–Tropsch Catalysis // *Advances in Catalysis*. 2011. V. 54. P. 127–187.
23. Kuipers E.W., Vinkenburg I.H., Oosterbeek H. Chain Length Dependence of  $\alpha$ -Olefin Readsorption in Fischer–Tropsch Synthesis // *J. Catal.* 1995. V. 152. P. 137–146.
24. Masuku, C.M., Hildebrandt, D., Glasser, D. B.H. Davis. Steady-State Attainment Period for Fischer–Tropsch Products // *Top. Catal.* 2014. V. 57. No 6–9. P. 582–587.
25. Sage V., Burke N. Use of probe molecules for Fischer–Tropsch mechanistic investigations: A short review // *Catal. Today*. 2011. V. 178. No 1. P. 137–141.
26. Bhatelia T., Li C.E., Sun Y., Hazewinkel P., Burke N., Sage V. Chain length dependent olefin re-adsorption model for Fischer–Tropsch synthesis over Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Fuel Proc. Tech.* 2014. V. 125. P. 277–289.
27. A.A. Muleja, Y. Yao, D. Glasser, D. Hildebrandt. A study of Fischer–Tropsch synthesis: Product distribution of the light hydrocarbons // *Appl. Catal. A: Gen.* 2016. V. 517. P. 217–226.
28. Ermolaev I.S., Ermolaev V.S., Modkovich V.Z. Efficiency of Gas-to-Liquids Technology with Different Synthesis Gas Production Methods // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 2758–2763.
29. Javed M., Zhang G., Gao W., Cao Y., Dai P., Ji X., Lu C., Yang R., Xing C., Sun J. From hydrophilic to hydrophobic: A promising approach to tackle high CO<sub>2</sub> selectivity of Fe-based Fischer–Tropsch microcapsule catalysts // *Catal. Today*. 2018, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.08.010>
30. Sousa-Aguiar E.F., Noronha F.B., Faro A., Jr. The main catalytic challenges in GTL (gas-to-liquids) processes // *Catal. Sci. Technol.* 2011. V. 1. P. 698–713.
31. Busca G. Heterogeneous Catalytic Materials. Elsevier, 2014. 478 pp.

32. Vermeiren W. Gilson J.-P. Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry // *Top. Catal.* 2009. V. 52. P. 1131–1161.
33. Sartipi S., Parashar K., Valero-Romero M.J., Santos V.P., der 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.
34. C. Zhu, G.M. Bollas. Gasoline Selective Fischer–Tropsch Synthesis in Structured Bifunctional Catalysts // *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 235. P. 92–102.
35. C. Xing, G. Yang, P. Lu, 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 // *Mic. Mes. Matls.* 2016. V. 233. P. 62–69.
36. W. Li, Y. He, H. Li, Shen D., Xing C., Yang R. Spatial confinement effects of zeolite-based micro-capsule catalyst on tuned Fischer–Tropsch synthesis product distribution // *Cat. Comm.* 2017. V. 98. P. 98–101.
37. G. Yang, C. Xing, W. Hirohama, Jin Y., Zeng C., Suehiro Y., Wang T., Yoneyama Y., Tsubaki N. Tandem catalytic synthesis of light isoparaffin from syngas via Fischer–Tropsch synthesis by newly developed core–shell-like zeolite capsule catalysts // *Cat. Today*, 2013. V. 215. P. 29–35.
38. C. Kibby, K. Jothimurugesan, T. Das, Lacheen H. S., Rea T., Saxton R. J. Chevron's gas conversion catalysis-hybrid catalysts for wax-free Fischer–Tropsch synthesis // *Cat. Today*. 2013. V. 215. P. 131–141.
39. Sun B., Qiao M., Fan K., Ulrich J., Tao F. Fischer–Tropsch Synthesis over Molecular Sieve Supported Catalysts // *Chem-CatChem*. 2011. V. 3. P. 542–550.
40. 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 // *J. Catal.* 1988. V. 110. No 1. P. 47–57.
41. Güttel R., Turek T. Improvement of Fischer–Tropsch Synthesis through Structuring on Different Scales // *Energy Tech.* 2016. V. 4. No 1. P. 44–54.
42. Mandić M., Dikić V., Petkovska M., Todić B., Bukur D.B., Nikačević N.M. Dynamic analysis of millimetre-scale fixed bed reactors for Fischer–Tropsch synthesis // *Chem. Eng. Sci.* 2018. V. 192. P. 434–447.
43. Merino D., Sanz O., Montes M. Effect of the thermal conductivity and catalyst layer thickness on the Fischer–Tropsch synthesis selectivity using structured catalysts // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 327. P. 1033–1042.
44. Chabot G., Guilet R., Cognet P., Gourdon C. A mathematical modeling of catalytic milli-fixed bed reactor for Fischer–Tropsch synthesis: influence of tube diameter on Fischer–Tropsch selectivity and thermal behavior // *Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 127. P. 72–83.
45. Visconti C.G., Tronconi E., Lietti L., Groppi G., Forzatti P., Cristiani C., Zennaro R., Rossini S. An experimental investigation of Fischer–Tropsch synthesis over washcoated metallic structured supports // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. V. 370. No 1–2. P. 93–101.
46. Visconti C.G., Tronconi E., Groppi G., Lietti L., Iovane M., Rossini S., Zennaro R. Monolithic catalysts with high thermal conductivity for the Fischer–Tropsch synthesis in tubular reactors // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 171. No 3. P. 1294–1307.
32. Vermeiren W. Gilson J.-P. Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry // *Top. Catal.* 2009. V. 52. P. 1131–1161.
33. Sartipi S., Parashar K., Valero-Romero M.J., Santos V.P., der 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.
34. C. Zhu, G.M. Bollas. Gasoline Selective Fischer–Tropsch Synthesis in Structured Bifunctional Catalysts // *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 235. P. 92–102.
35. C. Xing, G. Yang, P. Lu, 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 // *Mic. Mes. Matls.* 2016. V. 233. P. 62–69.
36. W. Li, Y. He, H. Li, Shen D., Xing C., Yang R. Spatial confinement effects of zeolite-based micro-capsule catalyst on tuned Fischer–Tropsch synthesis product distribution // *Cat. Comm.* 2017. V. 98. P. 98–101.
37. G. Yang, C. Xing, W. Hirohama, Jin Y., Zeng C., Suehiro Y., Wang T., Yoneyama Y., Tsubaki N. Tandem catalytic synthesis of light isoparaffin from syngas via Fischer–Tropsch synthesis by newly developed core–shell-like zeolite capsule catalysts // *Cat. Today*, 2013. V. 215. P. 29–35.
38. C. Kibby, K. Jothimurugesan, T. Das, Lacheen H. S., Rea T., Saxton R. J. Chevron's gas conversion catalysis-hybrid catalysts for wax-free Fischer–Tropsch synthesis // *Cat. Today*. 2013. V. 215. P. 131–141.
39. Sun B., Qiao M., Fan K., Ulrich J., Tao F. Fischer–Tropsch Synthesis over Molecular Sieve Supported Catalysts // *Chem-CatChem*. 2011. V. 3. P. 542–550.
40. 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 // *J. Catal.* 1988. V. 110. No 1. P. 47–57.
41. Güttel R., Turek T. Improvement of Fischer–Tropsch Synthesis through Structuring on Different Scales // *Energy Tech.* 2016. V. 4. No 1. P. 44–54.
42. Mandić M., Dikić V., Petkovska M., Todić B., Bukur D.B., Nikačević N.M. Dynamic analysis of millimetre-scale fixed bed reactors for Fischer–Tropsch synthesis // *Chem. Eng. Sci.* 2018. V. 192. P. 434–447.
43. Merino D., Sanz O., Montes M. Effect of the thermal conductivity and catalyst layer thickness on the Fischer–Tropsch synthesis selectivity using structured catalysts // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 327. P. 1033–1042.
44. Chabot G., Guilet R., Cognet P., Gourdon C. A mathematical modeling of catalytic milli-fixed bed reactor for Fischer–Tropsch synthesis: influence of tube diameter on Fischer–Tropsch selectivity and thermal behavior // *Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 127. P. 72–83.
45. Visconti C.G., Tronconi E., Lietti L., Groppi G., Forzatti P., Cristiani C., Zennaro R., Rossini S. An experimental investigation of Fischer–Tropsch synthesis over washcoated metallic structured supports // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. V. 370. No 1–2. P. 93–101.
46. Visconti C.G., Tronconi E., Groppi G., Lietti L., Iovane M., Rossini S., Zennaro R. Monolithic catalysts with high thermal conductivity for the Fischer–Tropsch synthesis in tubular reactors // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 171. No 3. P. 1294–1307.

47. Kim H.-J., Ryu J.-H., Joo H., Yoon J., Jung H., Yang J.-I. Mass- and heat-transfer-enhanced catalyst system for Fischer-Tropsch synthesis in fixed-bed reactors // *Res. Chem. Intermed.* 2008. V. 34. No 8–9. P. 811–816.

48. Sheng M., Yang H., Cahela D.R., Yantz Jr W.R., Gonzalez C.F., Tatarchuk B.J. High conductivity catalyst structures for applications in exothermic reactions // *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. V. 445–446. P. 143–152.

49. Park J. C., Roh N. S., Chun D. H., Jung H., Yang J.-I. Cobalt catalyst coated metallic foam and heat-exchanger type reactor for Fischer-Tropsch synthesis // *Fuel Proc. Tech.* 2014. V. 119. P. 60–66.

50. Philippe R., Lacroix M., Dreibine L., Pham-Huu C., Edouard D., Savin S., Luck F., Schweich D. Effect of structure and thermal properties of a Fischer-Tropsch catalyst in a fixed bed // *Cat. Today*. 2009. V. 147. P. S305–S312. Corrigendum to “Effect of structure and thermal properties of a Fischer-Tropsch catalyst in a fixed bed” *Catal. Today*. 2011. V. 160. No 1. P. 255–256.

51. Sheng M., Yang H., Cahela D.R., Tatarchuk B.J. Novel catalyst structures with enhanced heat transfer characteristics // *J. Catal.* 2011. V. 281. No 2. P. 254–262.

52. Zhu J., Yang J., Lillebø A. H., Zhu Y., Yu Y., Holmen A., Chen, D. Compact reactor for Fischer-Tropsch synthesis based on hierarchically structured Co catalysts: Towards better stability // *Cat. Today*. 2013. V. 215. P. 121–130.

53. Kim J., Nese V., Joos J., Jeske K., Duyckaerts N., Pfänder N., Prieto G. Directional freeze-cast hybrid-backbone meso-macroporous bodies as micromonolith catalysts for gas-to-liquid processes // *J. Mats Chem. A*. 2018. V. 6. No 44. P. 21978–21989.

54. Wang D., Wang Z., Li G., Li X., Hou B. SiO<sub>2</sub>-Modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Al-Supported Cobalt for Fischer-Tropsch Synthesis: Improved Catalytic Performance and Intensified Heat Transfer // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. No 38. P. 12756–12765.

55. Asalieva E., Gryaznov K., Kulchakovskaya E., Ermolaev I., Sineva L., Mordkovich V. Fischer-Tropsch synthesis on cobalt-based catalysts with different thermally conductive additives // *Applied Catalysis A General*. 2015. V. 505. P. 260–266.

56. Грязнов К.О., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., Синева Л.В., Мордкович В.З., Третьяков В.Ф. Синтез Фишера-Тропша на кобальтовых катализаторах с различными теплопроводящими добавками // *Автозаправочный комплекс + альтернативное топливо*. 2015. № 1(94). С. 3–11.

57. Zhu X., Lu X., Liu X., Hildebrandt D., Glasser D. Heat transfer study with and without Fischer-Tropsch reaction in a fixed bed reactor with TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and SiC supported cobalt catalysts // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 247. P. 75–84.

58. Sun C., Luo Z., Choudhary A., Pfeifer P., Dittmeyer R. Influence of the Condensable Hydrocarbons on an Integrated Fischer-Tropsch Synthesis and Hydrocracking Process: Simulation and Experimental Validation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. No 45, P. 13075–13085.

59. Fratalocchi L., Visconti C. G., Lietti L., Tronconi E., Rossini S. Exploiting the effects of mass transfer to boost the performances of Co/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eggshell catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis // *Appl. Catal. A: Gen.* 2016. V. 512. P. 36–42.

60. Bukur D.B., Mandić M., Todić B., Nikačević N. Pore diffusion effects on catalyst effectiveness and selectivity of cobalt

47. Kim H.-J., Ryu J.-H., Joo H., Yoon J., Jung H., Yang J.-I. Mass- and heat-transfer-enhanced catalyst system for Fischer-Tropsch synthesis in fixed-bed reactors // *Res. Chem. Intermed.* 2008. V. 34. No 8–9. P. 811–816.

48. Sheng M., Yang H., Cahela D.R., Yantz Jr W.R., Gonzalez C.F., Tatarchuk B.J. High conductivity catalyst structures for applications in exothermic reactions // *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. V. 445–446. P. 143–152.

49. Park J. C., Roh N. S., Chun D. H., Jung H., Yang J.-I. Cobalt catalyst coated metallic foam and heat-exchanger type reactor for Fischer-Tropsch synthesis // *Fuel Proc. Tech.* 2014. V. 119. P. 60–66.

50. Philippe R., Lacroix M., Dreibine L., Pham-Huu C., Edouard D., Savin S., Luck F., Schweich D. Effect of structure and thermal properties of a Fischer-Tropsch catalyst in a fixed bed // *Cat. Today*. 2009. V. 147. P. S305–S312. Corrigendum to “Effect of structure and thermal properties of a Fischer-Tropsch catalyst in a fixed bed” *Catal. Today*. 2011. V. 160. No 1. P. 255–256.

51. Sheng M., Yang H., Cahela D.R., Tatarchuk B.J. Novel catalyst structures with enhanced heat transfer characteristics // *J. Catal.* 2011. V. 281. No 2. P. 254–262.

52. Zhu J., Yang J., Lillebø A. H., Zhu Y., Yu Y., Holmen A., Chen, D. Compact reactor for Fischer-Tropsch synthesis based on hierarchically structured Co catalysts: Towards better stability // *Cat. Today*. 2013. V. 215. P. 121–130.

53. Kim J., Nese V., Joos J., Jeske K., Duyckaerts N., Pfänder N., Prieto G. Directional freeze-cast hybrid-backbone meso-macroporous bodies as micromonolith catalysts for gas-to-liquid processes // *J. Mats Chem. A*. 2018. V. 6. No 44. P. 21978–21989.

54. Wang D., Wang Z., Li G., Li X., Hou B. SiO<sub>2</sub>-Modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Al-Supported Cobalt for Fischer-Tropsch Synthesis: Improved Catalytic Performance and Intensified Heat Transfer // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. No 38. P. 12756–12765.

55. Asalieva E., Gryaznov K., Kulchakovskaya E., Ermolaev I., Sineva L., Mordkovich V. Fischer-Tropsch synthesis on cobalt-based catalysts with different thermally conductive additives // *Applied Catalysis A General*. 2015. V. 505. P. 260–266.

56. Gryaznov K.O., Kulchakovskaya E.V., Asalieva E.Yu., Sineva L.V., Mordkovich V.Z., Tret'yakov V.F. Synthesis of Fischer-Tropsch on cobalt catalysts with different thermally conductive additives // *Avtozapravochnyy kompleks + alternativnoe toplivo*. 2015. No 1(94). P. 3–11.

57. Zhu X., Lu X., Liu X., Hildebrandt D., Glasser D. Heat transfer study with and without Fischer-Tropsch reaction in a fixed bed reactor with TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and SiC supported cobalt catalysts // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 247. P. 75–84.

58. Sun C., Luo Z., Choudhary A., Pfeifer P., Dittmeyer R. Influence of the Condensable Hydrocarbons on an Integrated Fischer-Tropsch Synthesis and Hydrocracking Process: Simulation and Experimental Validation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. No 45, P. 13075–13085.

59. Fratalocchi L., Visconti C. G., Lietti L., Tronconi E., Rossini S. Exploiting the effects of mass transfer to boost the performances of Co/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eggshell catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis // *Appl. Catal. A: Gen.* 2016. V. 512. P. 36–42.

60. Bukur D.B., Mandić M., Todić B., Nikačević N. Pore diffusion effects on catalyst effectiveness and selectivity of cobalt



based Fischer–Tropsch catalyst // Catal. Today. 2018, In Press <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.069>

61. Fratalocchi L., Visconti C.G., Lietti L., Tronconi E., Cornaro U., Rossini S. A novel preparation method for “small” eggshell Co/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: A promising catalytic system for compact Fischer–Tropsch reactors // Catal. Today. 2015. V. 246. P. 125–132.

62. Nabaho D., Niemantsverdriet J.W. (Hans), Claeys M., van Steen E. Hydrogen spillover in the Fischer–Tropsch synthesis: An analysis of platinum as a promoter for cobalt–alumina catalysts // Catal. Today. 2016. V. 261. P. 17–27.

63. Lu P., Sun J., Shen D., Yang R., Xing C., Lu C., Tsubaki N., Shan S. Direct syngas conversion to liquefied petroleum gas: Importance of a multifunctional metal–zeolite interface // Appl. Energy. 2018. V. 209. P. 1–7.

64. Sun B., Qiao M., Fan K., Ulrich J., Tao F. F. Fischer–Tropsch Synthesis over Molecular Sieve Supported Catalysts // ChemCatChem. 2011. V. 3. No 3. P. 542–550.

65. Duyckaerts N., Trotsuş I.-T., Swertz A.-C., Schüth F., Prieto G. In Situ Hydrocracking of Fischer–Tropsch Hydrocarbons: CO-Prompted Diverging Reaction Pathways for Paraffin and  $\alpha$ -Olefin Primary Products // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 4229–4238.

66. Adeleke A. A., Liu X., Lu X., Moyo M., Hildebrandt D. Cobalt hybrid catalysts in Fischer–Tropsch synthesis. // Revs. Chem. Eng. 2018, in Press, DOI: 10.1515/revce-2018-0012

67. 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. No 5. P. 1251–1264.

68. Brosius R., Kooyman P.J., Fletcher J.C.Q. New Catalytic Initiatives and Challenges in Syngas Conversion: Applications in the Chemical Industry, Energy Development, and Environment Protection / Nanotechnology in Catalysis. Eds. Sels B., Van de Voorde M. Wiley-VCH, 2017. P. 449–468.

69. Van Steen E., Claeys M. Fischer–Tropsch catalysts for the biomass-to-liquid process // Chem. Eng. Technol. 2008. V. 31. P. 655–666.

70. Лapidus A.Л., Крылова А.Ю., Михайлова Я.В., Синева Л.В., Ерофеев А.Б. Влияние природы носителя Со-катализатора на синтез углеводородов из CO, H<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> // Химия Твердого Топлива. 2011. № 2, С. 3–13.

71. Лapidus A.Л., Крылова А.Ю., Синева Л.В., Дурандина Я.В. Синтезы углеводородов на основе этиленсодержащих газов // Химия твердого топлива. 1998. № 3. С. 39–52

72. Colley S., Copperthwaite R. G., Hutchings G. J., van der Riet M. Carbon monoxide hydrogenation using cobalt manganese oxide catalysts: initial catalyst optimization studies // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. V. 27. P. 1339–1344.

73. Adachi M., Yoshii K., Han Y. Z., Fujimoto K. Fischer–Tropsch Synthesis with Supported Cobalt Catalyst. Promoting Effects of Lanthanum Oxide for Cobalt/Silica Catalyst // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1996. V. 69. P. 1509–1516.

74. Morales F., de Groot F. M. F., Gijzeman O. L. J., Mens A., Stephan O., Weckhuysen B.M. Mn promotion effects in Co/TiO<sub>2</sub> Fischer–Tropsch catalysts as investigated by XPS and STEM-EELS // J. Catal. 2005. V. 230. P. 301–308.

75. Madikizela N.N., Coville N.J. A study of Co/Zn/TiO<sub>2</sub> catalysts in the Fischer–Tropsch reaction // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 181. P. 129–136.

based Fischer–Tropsch catalyst // Cat. Today. 2018, In Press <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.069>

61. Fratalocchi L., Visconti C.G., Lietti L., Tronconi E., Cornaro U., Rossini S. A novel preparation method for “small” eggshell Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: A promising catalytic system for compact Fischer–Tropsch reactors // Cat. Today. 2015. V. 246. P. 125–132.

62. Nabaho D., Niemantsverdriet J.W. (Hans), Claeys M., van Steen E. Hydrogen spillover in the Fischer–Tropsch synthesis: An analysis of platinum as a promoter for cobalt–alumina catalysts // Cat. Today. 2016. V. 261. P. 17–27.

63. Lu P., Sun J., Shen D., Yang R., Xing C., Lu C., Tsubaki N., Shan S. Direct syngas conversion to liquefied petroleum gas: Importance of a multifunctional metal–zeolite interface // Appl. Energy. 2018. V. 209. P. 1–7.

64. Sun B., Qiao M., Fan K., Ulrich J., Tao F. F. Fischer–Tropsch Synthesis over Molecular Sieve Supported Catalysts // ChemCatChem. 2011. V. 3. No 3. P. 542–550.

65. Duyckaerts N., Trotsuş I.-T., Swertz A.-C., Schüth F., Prieto G. In Situ Hydrocracking of Fischer–Tropsch Hydrocarbons: CO-Prompted Diverging Reaction Pathways for Paraffin and  $\alpha$ -Olefin Primary Products // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 4229–4238.

66. Adeleke A. A., Liu X., Lu X., Moyo M., Hildebrandt D. Cobalt hybrid catalysts in Fischer–Tropsch synthesis. // Revs. Chem. Eng. 2018, in Press, DOI: 10.1515/revce-2018-0012

67. 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. No 5. P. 1251–1264.

68. Brosius R., Kooyman P.J., Fletcher J.C.Q. New Catalytic Initiatives and Challenges in Syngas Conversion: Applications in the Chemical Industry, Energy Development, and Environment Protection / Nanotechnology in Catalysis. Eds. Sels B., Van de Voorde M. Wiley-VCH, 2017. P. 449–468.

69. Van Steen E., Claeys M. Fischer–Tropsch catalysts for the biomass-to-liquid process // Chem. Eng. Technol. 2008. V. 31. P. 655–666.

70. Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Mikhailova Ya.V., Sineva L.V., Erofeev A.B.. Effect of the nature of the support of a cobalt catalyst on the synthesis of hydrocarbons from CO, H<sub>2</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> // Solid Fuel Chem. 2011. V. 45. P. 71–80.

71. Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Sineva L.V., Durandina Ya.V. Syntheses of hydrocarbons based on ethylene-containing gases // Solid Fuel Chem. 1998. V. 32. No 3. P. 39–55.

72. Colley S., Copperthwaite R. G., Hutchings G. J., van der Riet M. Carbon monoxide hydrogenation using cobalt manganese oxide catalysts: initial catalyst optimization studies // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. V. 27. P. 1339–1344.

73. Adachi M., Yoshii K., Han Y. Z., Fujimoto K. Fischer–Tropsch Synthesis with Supported Cobalt Catalyst. Promoting Effects of Lanthanum Oxide for Cobalt/Silica Catalyst // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1996. V. 69. P. 1509–1516.

74. Morales F., de Groot F. M. F., Gijzeman O. L. J., Mens A., Stephan O., Weckhuysen B.M. Mn promotion effects in Co/TiO<sub>2</sub> Fischer–Tropsch catalysts as investigated by XPS and STEM-EELS // J. Catal. 2005. V. 230. P. 301–308.

75. Madikizela N.N., Coville N.J. A study of Co/Zn/TiO<sub>2</sub> catalysts in the Fischer–Tropsch reaction // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 181. P. 129–136.

76. Coville N.J., Li J. Effect of boron source on the catalyst reducibility and Fischer–Tropsch synthesis activity of Co/TiO<sub>2</sub> catalysts // Catal. Today. 2002. V. 71. P. 403–410.
77. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692–1744.
78. Ngantsoue-Hoc W., Zhang Y., O'Brien R.J., Luo M., Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: activity and selectivity for Group I alkali promoted iron-based catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 236. P. 77–89.
79. Gucci L., Stefler G., Koppány Z., Borkó L. CO Hydrogenation over Re–Co Bimetallic Catalysts Supported over SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NaY Zeolite // React. Kinet. Catal. Lett. 2001. V. 74, No 2, P. 259–269.
80. Gucci L., Schay Z., Stefler G., Mizukami F. Bimetallic catalysis: CO hydrogenation over palladium–cobalt catalysts prepared by sol/gel method // J. Mol. Catal. A: Chem. 1999. V. 141 P. 177–185.
81. Modified catalyst and use of this catalyst for the conversion of synthesis gas to hydrocarbons: pat. 2006087522 WO. Appl. WO2006GB00453; Prior. 09.02.2006; Publ. 24.08.2006.
82. Wei D., Goodwin Jr. J.G., Oukaci R., Singleton A.H. Applied Catalysis A: General, 2001. V. 210. P. 137–150.
83. Reducing Fischer–Tropsch catalyst attrition losses in high agitation reaction systems: pat. 0071253 WO. Appl. PCT/US00/13282; Prior. 21.05.1999; Publ. 15.05.2000.
84. Titania catalysts, their preparation and use in Fischer–Tropsch synthesis: pat. 6124367 US. Appl. 09/432,743; Prior. 2.11.1999; Publ. 26.09.2000.
85. Method of formulating a molecular sieve catalyst composition by controlling component addition: pat. 2098287 EP. 08003917.5; Prior. 3.03.2008; Publ. 9.09.2009.
86. A method for forming a Fisher–Tropsch catalyst using a boehmite support material: pat. 1673420 EP. Appl. EP20040794811; Prior. 12.02.2004; Publ. 28.06.2006.
87. Bechara R., Balloy D., Vanhove D. Catalytic properties of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system for hydrocarbon synthesis // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 207. P. 343–353.
88. Khodakov A.Y., Bechara R., Griboval-Constant A. Fischer–Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts: mesoporous structure versus cobalt surface density // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 254. P. 273–288.
89. Fischer–Tropsch catalyst production: pat. 1620201 EP. Appl. EP20040750016; Prior. 09.04.2004; Publ. 01.02.2006.
90. Chemical process and catalyst: pat. 0351067 EP, Appl. EP19890306106; Prior. 15.06.1989; Publ. 17.01.1990.
91. Khassin A.A., Yurieva T.M., Kustova G.N., ShItenberg I., Demeshkina M.P., Krieger T.A., Plyasova L.M., Chermashentseva G.K., Parmon V.N. Cobalt–Aluminum Co-Precipitated Catalysts and Their Performance in the Fischer–Tropsch Synthesis // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 168. P. 209–224.
92. Sharma B.K., Sharma M.P., Roy S.K., Kumar S., Tendulkar S.B., Tambe S.S., Kulkarni B.D. Fischer–Tropsch Synthesis with CO/SiO<sub>2</sub> catalyst and steady-state modeling using artificial neural networks // Fuel. 1998. V. 77. No. 15. P. 1763–1768.
93. Preparation of a Raney catalyst surface: pat. 2583619 US. Appl. US19440526661; Prior. 15.03.1944; Publ. 29.01.1952.
94. Fischer–Tropsch process: pat. 6642281 US. Appl. US20000653720; Prior. 01.09.2000; Publ. 4.11.2003.
76. Coville N.J., Li J. Effect of boron source on the catalyst reducibility and Fischer–Tropsch synthesis activity of Co/TiO<sub>2</sub> catalysts // Catal. Today. 2002. V. 71. P. 403–410.
77. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692–1744.
78. Ngantsoue-Hoc W., Zhang Y., O'Brien R.J., Luo M., Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: activity and selectivity for Group I alkali promoted iron-based catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 236. P. 77–89.
79. Gucci L., Stefler G., Koppány Z., Borkó L. CO Hydrogenation over Re–Co Bimetallic Catalysts Supported over SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NaY Zeolite // React. Kinet. Catal. Lett. 2001. V. 74, No 2, P. 259–269.
80. Gucci L., Schay Z., Stefler G., Mizukami F. Bimetallic catalysis: CO hydrogenation over palladium–cobalt catalysts prepared by sol/gel method // J. Mol. Catal. A: Chem. 1999. V. 141 P. 177–185.
81. Modified catalyst and use of this catalyst for the conversion of synthesis gas to hydrocarbons: pat. 2006087522 WO. Appl. WO2006GB00453; Prior. 09.02.2006; Publ. 24.08.2006.
82. Wei D., Goodwin Jr. J.G., Oukaci R., Singleton A.H. Applied Catalysis A: General, 2001. V. 210. P. 137–150.
83. Reducing Fischer–Tropsch catalyst attrition losses in high agitation reaction systems: pat. 0071253 WO. Appl. PCT/US00/13282; Prior. 21.05.1999; Publ. 15.05.2000.
84. Titania catalysts, their preparation and use in Fischer–Tropsch synthesis: pat. 6124367 US. Appl. 09/432,743; Prior. 2.11.1999; Publ. 26.09.2000.
85. Method of formulating a molecular sieve catalyst composition by controlling component addition: pat. 2098287 EP. 08003917.5; Prior. 3.03.2008; Publ. 9.09.2009.
86. A method for forming a Fisher–Tropsch catalyst using a boehmite support material: pat. 1673420 EP. Appl. EP20040794811; Prior. 12.02.2004; Publ. 28.06.2006.
87. Bechara R., Balloy D., Vanhove D. Catalytic properties of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system for hydrocarbon synthesis // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 207. P. 343–353.
88. Khodakov A.Y., Bechara R., Griboval-Constant A. Fischer–Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts: mesoporous structure versus cobalt surface density // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 254. P. 273–288.
89. Fischer–Tropsch catalyst production: pat. 1620201 EP. Appl. EP20040750016; Prior. 09.04.2004; Publ. 01.02.2006.
90. Chemical process and catalyst: pat. 0351067 EP, Appl. EP19890306106; Prior. 15.06.1989; Publ. 17.01.1990.
91. Khassin A.A., Yurieva T.M., Kustova G.N., ShItenberg I., Demeshkina M.P., Krieger T.A., Plyasova L.M., Chermashentseva G.K., Parmon V.N. Cobalt–Aluminum Co-Precipitated Catalysts and Their Performance in the Fischer–Tropsch Synthesis // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 168. P. 209–224.
92. Sharma B.K., Sharma M.P., Roy S.K., Kumar S., Tendulkar S.B., Tambe S.S., Kulkarni B.D. Fischer–Tropsch Synthesis with CO/SiO<sub>2</sub> catalyst and steady-state modeling using artificial neural networks // Fuel. 1998. V. 77. No. 15. P. 1763–1768.
93. Preparation of a Raney catalyst surface: pat. 2583619 US. Appl. US19440526661; Prior. 15.03.1944; Publ. 29.01.1952.
94. Fischer–Tropsch process: pat. 6642281 US. Appl. US20000653720; Prior. 01.09.2000; Publ. 4.11.2003.

95. Catalyst precursor for an activated Raney metal fixed-bed catalyst, an activated Raney metal fixed-bed catalyst and a process for its preparation and use, and a method of hydrogenating organic compounds using said catalyst: pat. 5536694 US. Appl. US19940322290; Prior. 13.10.1994; Publ. 7.16.1996.

96. Shaped catalyst and process for making it: pat. 4826799 US. Appl. US19880181357; Prior. 14.04.1988; Publ. 2.05.1989.

97. Fischer-Tropsch catalyst production: pat. 1648606 EP, Appl. US20030462016P; Prior. 11.04.2003; Publ. 26.04.2006.

98. Slurry-phase skeletal iron catalyst process for synthesis gas conversion to hydrocarbons: 20030109591 US, Appl. US20020267236; Prior. 08.10.2002; Publ. 12.06.2003.

99. Fischer-Tropsch catalyst enhancement: Pat. 6706661 US, Appl. US20000653719; Prior. 1.09.2000; Publ. 16.03.2004.

100. Fischer-Tropsch catalyst enhancement: Pat. 6531518 US, Appl. US20000653915; Prior. 1.09.2000; Publ. 11.03.2003.

101. Van de Loosdrecht J., van der Haar M., van der Kraan A.M., van Dillen A.J., Geus J.W. Preparation and properties of supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // *App. Catal. A: Gen.* 1997. V. 150. P. 365–376.

102. Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 1997. V. 161, P. 59–78.

103. Protected reduced metal catalyst: pat. 2790830 EP. Appl. EP20120818626; Prior. 14.12.2012; Publ. 22.10.2014.

104. Process for the preparation of a cobalt-zinc oxide Fischer-Tropsch catalyst: pat. 2008714 EP. Appl. EP20070110555; Prior. 19.06.2007; Publ. 31.12.2008.

105. Fischer-Tropsch catalyst containing cobalt on Zinc oxide support doped with either Alumina or Zirconia: 2090363 EP. Appl. EP20080151077; Prior. 5.02.2008; Publ. 19.08.2009.

106. Catalyst precursor, method of preparation and use thereof: pat. 2018119021 US. Appl. US201615561809; Prior. 15.03.2015; Publ. 3.05.2018.

107. Fischer-Tropsch catalyst comprising cobalt, magnesium and precious metal: 2509258 GB. Appl. GB20140003527; Prior. 3.10.2012; Publ. 25.06.2014.

108. Process for producing a supported reductively activated Fischer-Tropsch synthesis catalyst, and process for producing hydrocarbons using the same: pat. 2016091692 WO. Appl. WO2015EP78416; Prior. 12.12.2014; Publ. 16.06.2016.

109. A Fischer-Tropsch catalyst body: pat. 2018078069 WO. Appl. WO2017EP77550; Prior. 27.10.2016; Publ. 3.05.2018.

110. Catalyst: pat. 2017106354 US. Appl. US201515127068; Prior. 21.03.2014; Publ. 20.04.2017.

111. Catalyst, catalyst precursor, catalyst carrier, preparation and use thereof in Fischer-Tropsch synthesis: pat. 2106293 EP. Appl. EP20080707914; Prior. 18.01.2007; Publ. 7.10.2009.

112. Process for preparing a Fischer-Tropsch catalyst: pat. 2911785 EP. Appl. EP20130808225; Prior. 24.10.2012; Publ. 2.09.2015.

113. Process for preparing a cobalt-containing Fischer-Tropsch catalyst: pat. 2758170 EP. Appl. EP20120772489; Prior. 21.09.2011; Publ. 30.07.2014.

114. Fischer-Tropsch synthesis for producing hydrocarbons using a catalyst with specific dopant levels: pat. 2011045692 WO. Appl. WO20101B54290; Prior. 13.10.2009; Publ. 21.04.2011.

95. Catalyst precursor for an activated Raney metal fixed-bed catalyst, an activated Raney metal fixed-bed catalyst and a process for its preparation and use, and a method of hydrogenating organic compounds using said catalyst: pat. 5536694 US. Appl. US19940322290; Prior. 13.10.1994; Publ. 7.16.1996.

96. Shaped catalyst and process for making it: pat. 4826799 US. Appl. US19880181357; Prior. 14.04.1988; Publ. 2.05.1989.

97. Fischer-Tropsch catalyst production: pat. 1648606 EP, Appl. US20030462016P; Prior. 11.04.2003; Publ. 26.04.2006.

98. Slurry-phase skeletal iron catalyst process for synthesis gas conversion to hydrocarbons: 20030109591 US, Appl. US20020267236; Prior. 08.10.2002; Publ. 12.06.2003.

99. Fischer-Tropsch catalyst enhancement: Pat. 6706661 US, Appl. US20000653719; Prior. 1.09.2000; Publ. 16.03.2004.

100. Fischer-Tropsch catalyst enhancement: Pat. 6531518 US, Appl. US20000653915; Prior. 1.09.2000; Publ. 11.03.2003.

101. Van de Loosdrecht J., van der Haar M., van der Kraan A.M., van Dillen A.J., Geus J.W. Preparation and properties of supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // *App. Catal. A: Gen.* 1997. V. 150. P. 365–376.

102. Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 1997. V. 161, P. 59–78.

103. Protected reduced metal catalyst: pat. 2790830 EP. Appl. EP20120818626; Prior. 14.12.2012; Publ. 22.10.2014.

104. Process for the preparation of a cobalt-zinc oxide Fischer-Tropsch catalyst: pat. 2008714 EP. Appl. EP20070110555; Prior. 19.06.2007; Publ. 31.12.2008.

105. Fischer-Tropsch catalyst containing cobalt on Zinc oxide support doped with either Alumina or Zirconia: 2090363 EP. Appl. EP20080151077; Prior. 5.02.2008; Publ. 19.08.2009.

106. Catalyst precursor, method of preparation and use thereof: pat. 2018119021 US. Appl. US201615561809; Prior. 15.03.2015; Publ. 3.05.2018.

107. Fischer-Tropsch catalyst comprising cobalt, magnesium and precious metal: 2509258 GB. Appl. GB20140003527; Prior. 3.10.2012; Publ. 25.06.2014.

108. Process for producing a supported reductively activated Fischer-Tropsch synthesis catalyst, and process for producing hydrocarbons using the same: pat. 2016091692 WO. Appl. WO2015EP78416; Prior. 12.12.2014; Publ. 16.06.2016.

109. A Fischer-Tropsch catalyst body: pat. 2018078069 WO. Appl. WO2017EP77550; Prior. 27.10.2016; Publ. 3.05.2018.

110. Catalyst: pat. 2017106354 US. Appl. US201515127068; Prior. 21.03.2014; Publ. 20.04.2017.

111. Catalyst, catalyst precursor, catalyst carrier, preparation and use thereof in Fischer-Tropsch synthesis: pat. 2106293 EP. Appl. EP20080707914; Prior. 18.01.2007; Publ. 7.10.2009.

112. Process for preparing a Fischer-Tropsch catalyst: pat. 2911785 EP. Appl. EP20130808225; Prior. 24.10.2012; Publ. 2.09.2015.

113. Process for preparing a cobalt-containing Fischer-Tropsch catalyst: pat. 2758170 EP. Appl. EP20120772489; Prior. 21.09.2011; Publ. 30.07.2014.

114. Fischer-Tropsch synthesis for producing hydrocarbons using a catalyst with specific dopant levels: pat. 2011045692 WO. Appl. WO20101B54290; Prior. 13.10.2009; Publ. 21.04.2011.



115. Process for producing a Fischer–Tropsch synthesis catalyst: pat. WO2018146277. Appl. WO2018EP53350; Prior. 10.02.2017; Publ. 16.08.2018.
116. Process for preparation of a supported cobalt-containing Fischer–Tropsch synthesis catalyst: pat. 2016097402 WO. Appl. WO2015EP80745; Prior. 19.12.2014; Publ. 23.06.2016.
117. Process for producing a partially reductively activated Fischer–Tropsch synthesis catalyst, and process for producing hydrocarbons using the same: pat. 2016091696 WO. Appl. WO2015EP78420; Prior. 12.12.2014; Publ. 16.06.2016.
118. Derevich I.V., Ermolaev V.S., Mordkovich V.Z. Unstable thermal modes in Fischer–Tropsch reactors with fixed pelletized catalytic bed / Proceedings of the 14th International Heat Transfer Conference (IHTC14): August 8–13, 2010, Washington, DC, USA. P.1–10.
119. Деревич И.В. Термическая стабильность реактора Фишера–Тропша с неподвижным слоем частиц катализатора // Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45. № 4. С. 588–598.
120. Lacroix M., Dreibine L., Tymowski B., Vigneron F., Edouard D., Bégin D., Nguyen P., Pham C., Savin-Poncet S., Luck F., Ledoux M.-J., Pham-Huu C. Silicon carbide foam composite containing cobalt as a highly selective and re-usable Fischer–Tropsch synthesis catalyst // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 397. No 1–2. P. 62–72.
121. Almeida L.C., Echave F.J., Sanz O., Centeno M.A., Arzamendi G., Gandía L.M., Sousa-Aguiar E.F., Odriozola J.A., Montes M. Fischer–Tropsch synthesis in microchannels // Chem. Eng. J. 2011. V. 167. No 2–3. P. 536–544.
122. Fu T., Li Z. Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer–Tropsch synthesis // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 135. P. 3–20.
123. Porous carbon supported Fischer–Tropsch synthesis catalyst as well as preparation method and application thereof: pat. 107754793 CN. Appl. CN201711182229; Prior. 23.11.2017; Publ. 06.03.2018.
124. Catalyst supports, supported catalysts methods of making the same and methods of using the same: pat. 0641254 EP. Appl. EP19930913831; Prior. 22.05.1992; Publ. 8.03.1995.
125. Катализатор для синтеза Фишера–Тропша и способ его получения: пат. 2325226 RU. Заявл. RU20060146573; Приор. 27.12.2006; Опубли. 27.05.2008.
126. A high-thermal-conductivity cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalyst, a preparing method thereof and applications thereof: pat. 103977801 CN. Appl. CN201410199499; Prior. 13.05.2014; Publ. 13.08.2014.
127. Катализатор для синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub>: пат. RU 2256501 РФ. Заявл. RU20040106071; Приор. 1.03.2004; Опубли. 20.07.2005.
128. Грязнов К.О. Синтез Фишера–Тропша на кобальтовых катализаторах с высокой теплопроводностью / Диссертация на соискание ученой степени канд. тех. Наук, 2017. 179 с.
129. Fischer F., Meyer K. Suitability of alloy skeletons as catalysts for benzene synthesis // Brennstoff-Chem. 1934. V. 15. P. 84–93.
130. Буланова Т.Ф., Эйдус Я.Т., Сергеева Н.С. Направленный каталитический синтез твердого парафина из окиси углерода и водорода // Доклады АН СССР. 1963. Т. 153. № 1. С. 101–103.
115. Process for producing a Fischer–Tropsch synthesis catalyst: pat. WO2018146277. Appl. WO2018EP53350; Prior. 10.02.2017; Publ. 16.08.2018.
116. Process for preparation of a supported cobalt-containing Fischer–Tropsch synthesis catalyst: pat. 2016097402 WO. Appl. WO2015EP80745; Prior. 19.12.2014; Publ. 23.06.2016.
117. Process for producing a partially reductively activated Fischer–Tropsch synthesis catalyst, and process for producing hydrocarbons using the same: pat. 2016091696 WO. Appl. WO2015EP78420; Prior. 12.12.2014; Publ. 16.06.2016.
118. Derevich I.V., Ermolaev V.S., Mordkovich V.Z. Unstable thermal modes in Fischer–Tropsch reactors with fixed pelletized catalytic bed / Proceedings of the 14th International Heat Transfer Conference (IHTC14): August 8–13, 2010, Washington, DC, USA. P.1–10.
119. Derevich, I.V. The thermal stability of Fischer–Tropsch reactor with a stationary layer of catalyst particles // High Temperature. 2007. V. 45. P. 531–541.
120. Lacroix M., Dreibine L., Tymowski B., Vigneron F., Edouard D., Bégin D., Nguyen P., Pham C., Savin-Poncet S., Luck F., Ledoux M.-J., Pham-Huu C. Silicon carbide foam composite containing cobalt as a highly selective and re-usable Fischer–Tropsch synthesis catalyst // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 397. No 1–2. P. 62–72.
121. Almeida L.C., Echave F.J., Sanz O., Centeno M.A., Arzamendi G., Gandía L.M., Sousa-Aguiar E.F., Odriozola J.A., Montes M. Fischer–Tropsch synthesis in microchannels // Chem. Eng. J. 2011. V. 167. No 2–3. P. 536–544.
122. Fu T., Li Z. Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer–Tropsch synthesis // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 135. P. 3–20.
123. Porous carbon supported Fischer–Tropsch synthesis catalyst as well as preparation method and application thereof: pat. 107754793 CN. Appl. CN201711182229; Prior. 23.11.2017; Publ. 06.03.2018.
124. Catalyst supports, supported catalysts methods of making the same and methods of using the same: pat. 0641254 EP. Appl. EP19930913831; Prior. 22.05.1992; Publ. 8.03.1995.
125. Catalyst for Fischer–Tropsch synthesis and method of its preparation: pat. 2325226 RU. Appl. RU20060146573; Prior. 27.12.2006; Publ. 27.05.2008.
126. A high-thermal-conductivity cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalyst, a preparing method thereof and applications thereof: pat. 103977801 CN. Appl. CN201410199499; Prior. 13.05.2014; Publ. 13.08.2014.
127. Catalyst for synthesis of hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub>: pat. 2256501 RU. Appl. RU20040106071; Prior. 1.03.2004; Publ. 20.07.2005.
128. Gryaznov K.O. Fischer–Tropsch synthesis on cobalt catalysts with high thermal conductivity / PhD Thesis, 2017. 179 pp.
129. Fischer F., Meyer K. Suitability of alloy skeletons as catalysts for benzene synthesis // Brennstoff-Chem. 1934. V. 15. P. 84–93.
130. Bulanova T.F., Eidus Ya.T., Sergeeva N.S. Directional catalytic synthesis of paraffin wax from carbon monoxide and hydrogen // Doklady AN SSSR. 1963. V. 153. No 1. P. 101–103.

131. Михайленко С.Д., Леонгардт Е.В., Фасман А.В., Крылова А.Ю., Куклин Б.В., Лapidус А.Л. Скелетные катализаторы синтеза из CO и H<sub>2</sub> // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 1. С. 104–107.

132. Fischer–Tropsch process: pat. 6642281 US. Appl. US20000653720; Prior. 01.09.2000; Publ. 04.11.2003.

133. Fischer–Tropsch catalyst enhancement: pat. 6706661 US. Appl. US20000653719; Prior. 01.09.2000; Publ. 16.03.2004.

134. Fischer–Tropsch catalyst enhancement: pat. 6531518 US. Appl. US20000653915; Prior. 01.09.2000; Publ. 11.03.2003.

135. Visconti C.G., Groppi G., Tronconi E., Highly conductive “packed foams”: A new concept for the intensification of strongly endo- and exo-thermic catalytic processes in compact tubular reactors. // Catal. Today. 2016. V. 273. P. 178–186.

131. Mikhaylenko S.D., Leonhardt E.V., Fasman A.V., Krylova A.Yu., Kuklin B.V., Lapidus A.L. Skeletal catalysts for the synthesis of CO and H<sub>2</sub> // Kinetics and Catalysis. 1993. V. 34. No 1. P. 117–120.

132. Fischer–Tropsch process: pat. 6642281 US. Appl. US20000653720; Prior. 01.09.2000; Publ. 04.11.2003.

133. Fischer–Tropsch catalyst enhancement: pat. 6706661 US. Appl. US20000653719; Prior. 01.09.2000; Publ. 16.03.2004.

134. Fischer–Tropsch catalyst enhancement: pat. 6531518 US. Appl. US20000653915; Prior. 01.09.2000; Publ. 11.03.2003.

135. Visconti C.G., Groppi G., Tronconi E., Highly conductive “packed foams”: A new concept for the intensification of strongly endo- and exo-thermic catalytic processes in compact tubular reactors. // Catal. Today. 2016. V. 273. P. 178–186.

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  
7a Tsentralnaya street, Troitsk, Moscow, 108840,  
Russian Federation





**CREON**  
conferences

VIII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
**ГЕЛИЙ 2019**

**17-18 ОКТЯБРЯ**

«КЕМПИНСКИ МОЙКА 22», САНКТ ПЕТЕРБУРГ