

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

М.В. Куликова, О.С. Дементьева, М.В. Чудакова, М.И. Иванцов

Майя Валерьевна Куликова*, Оксана Сергеевна Дементьева, Мария Владимировна Чудакова,
Михаил Иванович Иванцов

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 29, Ленинский проспект, Москва, Российская
федерация, 119991

E-mail: m_kulikova@ips.ac.ru*, dementyeva@ips.ac.ru, chudakova@ips.ac.ru, ivantsov@ips.ac.ru

Предложены способы формирования стабильных железосодержащих суспензий, проявляющих активность в превращении синтез-газа в углеводороды C₅₊ по методу Фишера-Тропша. Методами РФА и ДРС определено, что при формировании суспензии методом капельного термолиза – постепенном введении раствора прекурсора активного металла в дисперсионную среду (смесь углеводородов C₁₉H₄₀-C₃₂H₆₆) – происходит образование фазы Fe₂O₃ с бимодальным распределением частиц по размерам, которые составляют 50 и 295 нм. Импульсное введение раствора прекурсора активного металла (флеш-пиролиз) в зону реактора приводит к формированию фазы Fe₃O₄ с размером частиц 91 и 460 нм. Методами ПЭМ и АСМ установлено, что независимо от метода формирования суспензии крупные частицы активной фазы представляют собой агрегаты более мелкой фракции частиц со средним размером 42 нм. Полученные суспензии проявили высокую активность в синтезе Фишера-Тропша в условиях сларри-реактора, однако степень превращения СО несколько выше в случае каталитической суспензии, приготовленной методом капельного термолиза. Показано, что способ формирования суспензии значительно влияет на фракционный состав получаемых продуктов реакции. В присутствии суспензии, полученной методом капельного термолиза, выход жидких углеводородов достигает 130 г/м³, при этом наблюдается высокое содержание углеводородов C₁₉₊. Система, сформированная методом флеш-пиролиза, позволяет получить преимущественно бензиновую (C₅-C₁₀) и дизельную (C₁₁-C₁₈) фракцию углеводородов. Стоит отметить, что в продуктах реакции наблюдается высокое содержание непредельных углеводородов, которое достигает 55%. Таким образом, состав конечных продуктов СФТ можно регулировать с помощью выбора метода формирования каталитической суспензии.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, сларри-реактор, каталитические суспензии, наноразмерные катализаторы

INFLUENCE OF PREPARING NANOSCALE SUSPENSIONS METHOD ON ITS PHYSICO-CHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES UNDER THE CONDITIONS OF FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS

M.V. Kulikova, O.S. Dement'eva, M.V. Chudakova, M.I. Ivantsov

Mayya V. Kulikova*, Oksana S. Dement'eva, Maria V. Chudakova, Mikhail I. Ivantsov

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Leninsky prosp., 29, Moscow, 119991, Russia

E-mail: m_kulikova@ips.ac.ru*, dementyeva@ips.ac.ru, chudakova@ips.ac.ru, ivantsov@ips.ac.ru

Methods for the formation of stable iron-containing suspensions that exhibit activity in the conversion of synthesis gas to C₅₊ hydrocarbons by the Fischer-Tropsch method are proposed. By XRD and DLS methods it was determined that the formation of the Fe₂O₃ phase with a bimodal particle size distribution of 50 and 295 nm results in the formation of a suspension by the drop thermolysis method – the gradual introduction of the active metal precursor solution into

the dispersion medium (mixture of hydrocarbons $C_{19}H_{40}$ - $C_{32}H_{66}$). Pulsed introduction of the active metal precursor solution (flash-pyrolysis) into the reactor zone leads to the formation of the Fe_3O_4 phase with a particle size of 91 and 460 nm. By TEM and AFM methods it was established that, regardless of the slurry forming method, large active phase particles are agglomerates of a finer fraction of particles with an average size of 42 nm. The obtained suspensions demonstrated high activity in the Fischer-Tropsch synthesis under the slurry-reactor conditions, however, the degree of CO conversion is slightly higher in the case of the catalytic suspension prepared by the drop thermolysis method. It is shown that the method of forming the suspension significantly affects the fractional composition of the resulting reaction products. In the presence of a suspension obtained by drop thermolysis, the yield of liquid hydrocarbons reaches 130 g/m^3 , while a high content of C_{19+} hydrocarbons is observed. The system formed by the method of flash-pyrolysis makes it possible to obtain mainly the gasoline (C_5 - C_{10}) and diesel (C_{11} - C_{18}) hydrocarbon fractions. It should be noted that the products of the reaction have a high content of unsaturated hydrocarbons, which reaches 55%. Thus, the composition of the final products of FTS can be controlled by the choice of the catalytic suspension prepared method.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis, slurry-reactor, catalytic suspensions, nanoscale catalysts

Для цитирования:

Куликова М.В., Дементьева О.С., Чудакова М.В., Иванцов М.И. Влияние способа формирования наноразмерных суспензий на их физико-химические и каталитические свойства в условиях синтеза Фишера-Тропша. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 70–75

For citation:

Kulikova M.V., Dement'eva O.S., Chudakova M.V., Ivantsov M.I. Influence of preparing nanoscale suspensions method on its physico-chemical and catalytic properties under the conditions of Fischer-Tropsch synthesis. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 9-10. P. 70–75

ВВЕДЕНИЕ

Синтез Фишера-Тропша – основная стадия любого процесса XTL (Coal-to-liquid (CTL), Gas-to-liquid (GTL), Biomass-to-liquid (BTL) и др.), поскольку именно он отвечает за количество и качество углеводородных продуктов, а также определяет необходимость и характер проведения процессов их облагораживания [1-4]. Катализатор, используемый для проведения этой реакции, – это основной предмет лицензирования всех современных процессов XTL.

Существующие в промышленности варианты синтеза Фишера-Тропша (СФТ) имеют свои специфические недостатки [5-7]. Общая производительность процесса не слишком высока (десятки кг/м^3 реакторного объема), селективность по отдельным ценным углеводородам или их узким фракциям обычно ниже 10%, и необходимость в разработке новых высокопроизводительных, селективных и стабильно работающих катализаторов СФТ остается неизменно актуальной задачей. СФТ сильно экзотермичен [8-10]. Обеспечение равномерного распределения температуры по объему реактора, так же как и теплоотвод, вызывают осложнения в регулировании режима работы реакторов с неподвижным слоем и предъявляют специальные требования к гидродинамическим характеристикам перемешиваемого слоя в реакторах с взвешенными и суспендированными слоями; нарушение температурного режима легко может

вывести катализатор из строя [11-14]. Немаловажной является и проблема отделения высокодисперсных катализаторов от реакционной среды [15, 16].

В связи с этим значительный интерес вызывает применение в СФТ суспендированных в углеводородной фазе наноразмерных железо- или кобальтсодержащих частиц, способных, благодаря своим размерам и доступности активной поверхности, проявлять повышенную активность по сравнению с традиционными взвешенными катализаторами [17-21]. По своим физическим свойствам суспензия с наноразмерными частицами представляет собой некую промежуточную систему между типичной оседающей суспензией СФТ и коллоидом, и может обнаружить ряд необычных свойств, оказывающих значительное влияние на гидродинамический режим реактора. Специальный интерес представляет возможность приготовления данных катализаторов *in situ*, непосредственно в углеводородной среде сларри-реактора. Данный подход позволит упростить проведение технологического процесса, поскольку отсутствует отдельная стадия высокотемпературного восстановления (восстановление *in situ* в мягких условиях), существует возможность увеличения производительности единичного реакционного объема и варьирования состава и свойств катализатора в широком диапазоне. При этом возможно обеспечить работу при высоких конверсиях без потери селективности.

Данная работа посвящена разработке способа формирования наноразмерных стабильных суспензий, проявляющих высокую активность в условиях СФТ в сларри-реакторе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Каталитические системы формировались методами: а) капельный термолиз – постепенное введение раствора прекурсора металла ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., Aldrich)) в расплав углеводородов (Парафин П-2 (ГОСТ 23683-89)) при атмосферном давлении и 280 °С в токе инертного газа и б) флеш-пиролиз – импульсное введение раствора прекурсора в расплав углеводородов при 20 атм и 280 °С в токе инертного газа.

Размер металлсодержащих частиц измерялся на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS по методике, описанной в [22].

Морфологию поверхности определяли на атомно-силовом микроскопе НТЕГРА НТ-МДТ. Суспензию помещали на подложку, после чего строили карту жесткости для определения размерных характеристик материалов и морфологии их поверхности.

Размер частиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на JEOL JEM 2100 с ускоряющим напряжением 200 kV по методике [23].

Фазовый состав определяли рентгенофазовым анализом (ДИФРЕЙ 401).

Каталитический эксперимент проводили в проточной по газу установке со сларри-реактором по методике, описанной в [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИНХС РАН разработаны принципиально новые подходы к синтезу наноразмерных каталитических систем, активных в превращениях синтез-газа (CO и H_2). Подходы основаны на проведении синтеза контакта *in situ* в углеводородной среде и позволяют получать наноразмерные стабильные каталитические системы, не склонные к седиментации, что делает их перспективными для промышленной реализации в сларри-реакторах.

Катализаторы представляют собой суспензию, в которой наноразмерные железо- или кобальтсодержащие активные частицы взвешены в дисперсионной углеводородной среде сларри-реактора ($\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ – $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$).

Методом рентгено-фазового анализа установлено, что образец, полученный методом капельного термолиза, в своем составе содержит оксид железа преимущественно в высшей степени окисления (Fe_2O_3), тогда как оксидная фаза железа в образце, синтезированном флеш-пиролизом, представлена смешанным оксидом Fe_3O_4 .

Установлено, что способ введения раствора прекурсора в дисперсионную среду оказывает влияние на распределение частиц активных компонентов по размерам (рис. 1).

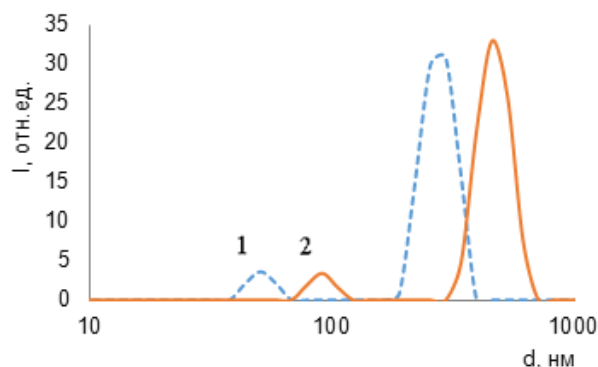


Рис. 1. Размер частиц железосодержащих суспензий, приготовленных различными методами, методом ДРС. 1 – капельный термолиз; 2 – флеш-пиролиз

Fig. 1. The particle size of iron-containing suspensions prepared by various methods, the DLS method. 1 – капельный термолиз; 2 – флеш-пиролиз

Результаты анализа образцов методом ДРС показывают, что метод флеш-пиролиза позволяет получить железосодержащие частицы размером 91 нм, тогда как образец, приготовленный методом капельного термолиза, характеризовался более мелкими частицами с максимумом их распределения в области 50 нм. Стоит отметить, что образцы характеризуются бимодальным распределением частиц, что возможно связано с присутствием в системах агломератов частиц.

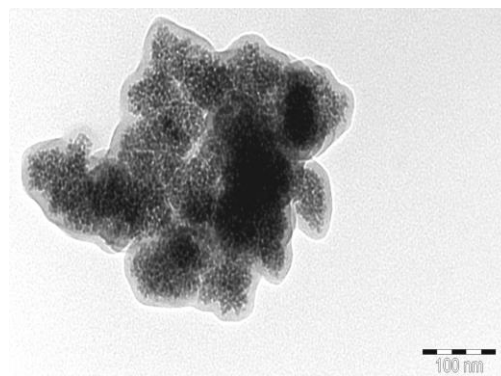


Рис. 2. Микрофотография образца, приготовленного методом капельного термолиза

Fig. 2. The photomicrograph of a sample prepared by drop thermolysis

Методом просвечивающей микроскопии (рис. 2) показано, что образец представляет собой агломераты частиц размером около 300–400 нм, состоящие, в свою очередь, из более мелкого зерна. Размеры агломератов, полученные с помощью микроскопии, удовлетворительно согласуются с данными ДРС (рис. 1).

В свою очередь, методом АСМ (рис. 3) установлено, что частицы активных металлов представляют собой агломераты, состоящие из частиц со средним размером 42 нм.

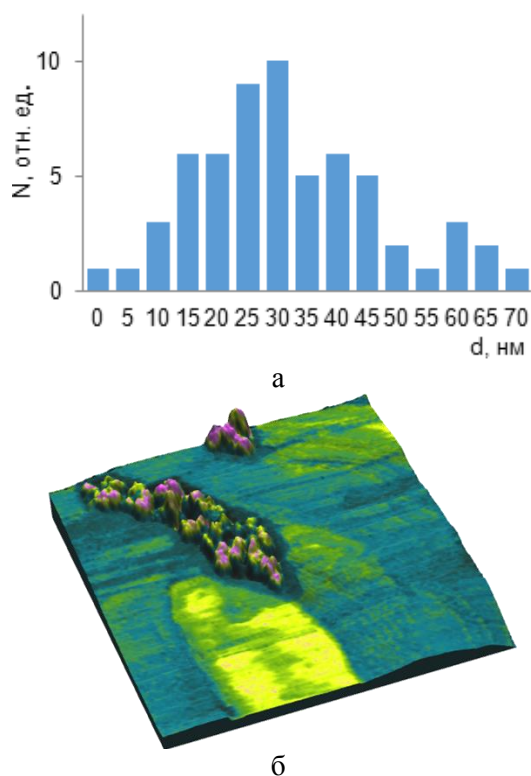


Рис. 3. Диаграмма распределения частиц по размеру (а), 3D-карта рельефа поверхности (б)
Fig. 3. Particle size distribution diagram (a), 3D surface relief map (б)

Каталитические свойства полученных систем были исследованы в СФТ в сларри-реакторе. Все системы проявили высокую активность в СФТ: конверсия СО составляла 77-83%. Показано, что метод формирования суспензии влияет на основные показатели СФТ (табл. 1).

Таблица 1

Основные показатели синтеза Фишера-Тропша в присутствии Fe-содержащих катализаторов, приготовленных разными методами
Table 1. The main parameters of Fischer-Tropsch synthesis in the presence of Fe-containing catalysts prepared by different methods

Метод приготовления	Конверсия СО, %	Выход жидких углеводородов, г/м ³	Производительность г/кг _{Fe} ·ч
Капельный термолиз	83	130	600
Флеш-пиролиз	77	108	404

При сопоставимых показателях синтеза образец, приготовленный методом капельного термолиза, демонстрирует больший выход по целевым углеводородам C₅₊, что может свидетельствовать о том, что формирующаяся в условиях флеш-пиролиза фаза более склонна к образованию побочных продуктов (метан, газообразные УВ C₂-C₄, СО₂). Надо отметить, что указанные показатели

процесса были достигнуты при конверсии 83%, что намного выше конверсий СО на катализаторах, которые эксплуатируются в современных сларри-реакторах (не более 40%).

Также, было отмечено, что метод формирования каталитической суспензии влияет на фракционный состав получаемых в СФТ углеводородов.

Таблица 2

Состав жидких углеводородов синтеза Фишера-Тропша, полученных в присутствии Me-содержащих катализаторов, приготовленных разными методами

Table 2. The composition of liquid hydrocarbons of Fischer-Tropsch synthesis obtained in the presence of Me-containing catalysts prepared by various methods

Фракционный состав жидких УВ, %мас	Капельный термолиз	Флеш-пиролиз
C ₅ -C ₁₀	30	76
C ₁₁ -C ₁₈	45	18
C ₁₉₊	25	6

Установлено, что в образце углеводородов, полученном в присутствии катализатора, приготовленного методом капельного термолиза, высока доля восков (C₁₉₊), а максимум в распределении приходится на дизельную фракцию (C₁₁-C₁₈), что свидетельствует о высокой полимеризационной способности данной каталитической системы.

Однако в данном случае больший интерес представляют продукты, полученные методом флеш-пиролиза, поскольку содержание фракции C₁₉₊ в жидких продуктах, полученных на образцах, синтезированных этими методами, не превышает 6 масс%. Данный метод позволяет практически селективно получать фракции углеводородов, которые соответствуют прямогонному бензину и дизельному топливу, и после процессов облагораживания могут являться экологически чистым товарным продуктом.

Другой особенностью углеводородов является высокое содержание непредельных углеводородов в продуктах СФТ (табл. 3).

Таблица 3

Содержание непредельных углеводородов в жидких продуктах синтеза Фишера-Тропша, полученных в присутствии Me-содержащих катализаторов, приготовленных по технологии ИНХС РАН

Table 3. The content of unsaturated hydrocarbons in liquid products of Fischer-Tropsch synthesis obtained in the presence of Me-containing catalysts prepared by the technology of TIPS RAS

Метод приготовления	Олефины, мас.%	Парафины, мас.%
Капельный термолиз	55	45
Флеш-пиролиз	45	55

Такое высокое содержание непредельных углеводородов, безусловно, имеет преимущество перед классическими составами жидких продуктов, которые получают в современных технологиях со сларри-реакторами, так как позволяет расширить спектр конечных товарных продуктов.

ВЫВОДЫ

Таким образом, различными методами были сформированы стабильные железосодержащие наноразмерные суспензии, которые проявили высокую активность в синтезе Фишера-Тропша в условиях сларри-реактора. Установлено, что метод приготовления влияет на размер и фазовый состав образующихся наночастиц. Так для капельного термолиза характерно образование наночастиц Fe_2O_3 , тогда как для флеш-пиролиза свойственно формирование наночастиц Fe_3O_4 . Для обоих методов свойственно образование агломератов наночастиц, причем для системы, полученной методом капельного термолиза, размер формирующихся частиц меньше, чем для систем, синтезированных флеш-пиролизом.

мирующихся частиц меньше, чем для систем, синтезированных флеш-пиролизом.

Различия в физико-химических свойствах полученных суспензий влияют на основные показатели синтеза Фишера-Тропша, что позволяет получать продукты с различным фракционным составом в зависимости от целей производства. Высокое содержание непредельных углеводородов в продуктах реакции дает возможность увеличения номенклатуры конечных товарных продуктов.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.607.21.0168, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0168).

В данной работе использовалось оборудование центра коллективного пользования "Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы».

ЛИТЕРАТУРА

1. Сливинский Е.В., Клигер Г.А., Кузьмин А.Е., Абрамова А.В., Куликова Е.А. Стратегия рационального использования природного газа и других углеродсодержащих соединений в производстве синтетического жидкого топлива и полупродуктов нефтехимии. *Росс. хим. журн.* 2003. Т. 17. № 6. С. 12 – 29.
2. Wood D.A., Nwaoh C., Towler B.F. Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2012. V. 9. P. 196-208. DOI: 10.1016/j.jngse.2012.07.001.
3. Hook M., Aleklett K. A review on coal-to-liquid fuels and its coal consumption. *Int. J. Energy Res.* 2010. V. 34. P. 848–864. DOI: 10.1002/er.1596.
4. Ail S.S., Dasappa S. Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis—Technology review and current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2016. V. 58. P. 267–286. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.143.
5. Dry M.E. Fischer-Tropsch Synthesis - Industrial. *Encyclopedia of Catalysis.* 2010. P. 1-55. DOI: 10.1002/0471227617.eoc094.
6. Guettel R., Kunz U., Turek T. Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis. *Chem. Eng. Technol.* 2008. V. 31. N 5. P. 746–754. DOI: 10.1002/ceat.200800023.
7. Guettel R., Turek T. Comparison of different reactor types for low temperature Fischer–Tropsch synthesis: A simulation study. *Chem. Eng. Sci.* 2009. V. 64. I. 5. P. 955-964. DOI: 10.1016/j.ces.2008.10.059.
8. Mahmoudi H., Mahmoudi M., Doustdar O., Jahangiri H., Tsolakis A., Gu S., Wyszynski M.L. A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation. *Biofuels Eng.* 2017. V.2. I. 1. P. 11–31. DOI: 10.1515/bfuel-2017-0002.
9. Boyer C., Gazarian J., Lecocq V., Maury S., Forret A., Schweitzer J.M., Souchon V. Development of the Fischer-Tropsch Process: From the Reaction Concept to the Process Book. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP Energies nouvelles.* 2016. V. 71. I. 44. P. 1-19. DOI: 10.2516/ogst/2015032.
10. Tsakoumis N.E., Rønning M., Borg Ø., Rytter E., Holmen A. Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: a review. *Catalysis Today.* 2010. V. 154. I. 3-4. P. 162-182. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.077.

REFERENCES

1. Slivinskii E.V., Kliger G.A., Kuz'min A.E., Abramova A.V., Kulikova E.A. The strategy of rational use of natural gas and other carbon-containing compounds in production of synthetic liquid fuels and intermediate petrochemical products. *Ross. Khim. Zhurn.* 2003. V. 17. N 6. P. 12 – 29 (in Russian).
2. Wood D.A., Nwaoh C., Towler B.F. Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2012. V. 9. P. 196-208. DOI: 10.1016/j.jngse.2012.07.001.
3. Hook M., Aleklett K. A review on coal-to-liquid fuels and its coal consumption. *Int. J. Energy Res.* 2010. V. 34. P. 848–864. DOI: 10.1002/er.1596.
4. Ail S.S., Dasappa S. Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis—Technology review and current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2016. V. 58. P. 267–286. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.143.
5. Dry M.E. Fischer-Tropsch Synthesis - Industrial. *Encyclopedia of Catalysis.* 2010. P. 1-55. DOI: 10.1002/0471227617.eoc094.
6. Guettel R., Kunz U., Turek T. Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis. *Chem. Eng. Technol.* 2008. V. 31. N 5. P. 746–754. DOI: 10.1002/ceat.200800023.
7. Guettel R., Turek T. Comparison of different reactor types for low temperature Fischer–Tropsch synthesis: A simulation study. *Chem. Eng. Sci.* 2009. V. 64. I. 5. P. 955-964. DOI: 10.1016/j.ces.2008.10.059.
8. Mahmoudi H., Mahmoudi M., Doustdar O., Jahangiri H., Tsolakis A., Gu S., Wyszynski M.L. A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation. *Biofuels Eng.* 2017. V.2. I. 1. P. 11–31. DOI: 10.1515/bfuel-2017-0002.
9. Boyer C., Gazarian J., Lecocq V., Maury S., Forret A., Schweitzer J.M., Souchon V. Development of the Fischer-Tropsch Process: From the Reaction Concept to the Process Book. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP Energies nouvelles.* 2016. V. 71. I. 44. P. 1-19. DOI: 10.2516/ogst/2015032.
10. Tsakoumis N.E., Rønning M., Borg Ø., Rytter E., Holmen A. Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: a review. *Catalysis Today.* 2010. V. 154. I. 3-4. P. 162-182. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.077.

11. **Marettoa C., Krishnab R.** Modelling of a bubble column slurry reactor for Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysis Today*. 1999. V. 52. I. 2–3. P. 279–289. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00082-6.
12. **Seyednejadian S., Rauch R., Bensaid S., Hofbauer H., Weber G., Saracco G.** Power to Fuels: Dynamic Modeling of a Slurry Bubble Column Reactor in Lab-Scale for Fischer Tropsch Synthesis under Variable Load of Synthesis Gas. *Appl. Sci.* 2018. V. 8. I. 4. P. 514–535. DOI:10.3390/app8040514.
13. **Sehabiague L., Lemoine R., Behkish A., Heintz Y.J., Sanoja M., Oukaci R., Morsi B.I.** Modeling and optimization of a large-scale slurry bubble column reactor for producing 10,000 bbl/day of Fischer–Tropsch liquid hydrocarbons. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* 2008. V. 39. P. 169–179. DOI: 10.1016/j.jcice.2007.11.003.
14. **Vik C. B., Solsvik J., Hillestad M., Jakobsen H.A.** Modeling of a Slurry Bubble Column Reactor for the Production of Biofuels via the Fischer-Tropsch Synthesis. *Chem. Eng. Technol.* 2015. V. 38. N 4. P. 690–700. DOI: 10.1002/ceat.201400647.
15. **Du H., Li M., Liu D., Ren Y., Duan Y.** Slurry-phase hydrocracking of heavy oil and model reactant: effect of dispersed Mo catalyst. *Appl. Petrochem. Res.* 2015. V. 5. I. 2. P. 89–98. DOI: 10.1007/s13203-014-0092-8.
16. **Lin T.-j., Xuan M., Shi L.** Evaluation of Laboratory Methods for the Acquisition of Catalyst from Fischer–Tropsch Wax/Catalyst Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. I. 44. P. 14511–14516. DOI: 10.1021/ie301535e.
17. **Хаджиев С.Н.** Наногетерогенный катализ: определение, состояние и перспективы исследований (обзор). *Наногетероген. катализ.* 2016. Т. 1. № 1. С. 3 – 18. DOI: 10.1134/S2414215816010056.
18. **Khadzhiev S.N., Krylova A.Yu.** Fischer–Tropsch Synthesis in a Three-Phase System over Nanocatalysts (Review). *Petrol. Chem.* 2011. V. 51. N 2. P. 74–85. DOI: 10.1134/S096554411102006X.
19. **Khadzhiev S.N., Krylova A.Yu., Kulikova M.V., Lyadov A.S., Sagitov S.A.** Fischer-Tropsch synthesis in a slurry reactor in the presence of nanosized cobalt catalysts synthesized in situ in a hydrocarbon medium. *Petrol. Chem.* 2013. V. 53. I. 3. P. 152–156. DOI: 10.1134/S0965544113030031.
20. **Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Gubanov M.A., Dement'eva O.S., Chudakova M.V., Bondarenko G.N., Khadzhiev S.N.** Methanol synthesis in a three-phase slurry reactor with ultrafine catalysts. *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. I. 7. P. 571–575. DOI: 10.1134/S0965544117070027.
21. **Xu L., Bao S., O'Brien R.J., Houpt D.J., Davis B.H.** Iron Fischer-Tropsch catalysis — properties of an ultrafine iron oxide catalyst. *Fuel Sci. Technol. Internat.* 1994. V. 12. I. 10. P. 1323–1353. DOI: 10.1080/08843759408916238.
22. **Куликова М.В., Чудакова М.В., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Окнина Н.В.** Синтез Фишера–Тропша в присутствии ультрадисперсных железосодержащих катализаторов, полученных из обратных микроэмульсий. *Наногетероген. катализ.* 2016. Т.1. № 1. С. 76–81. DOI: 10.1134/S2414215816010068.
23. **Куликова М.В., Дементьева О.С., Ильин С.О., Хаджиев С.Н.** Закономерности формирования и каталитические свойства высокодисперсных железосодержащих композитных катализаторов синтеза Фишера–Тропша в сларри-реакторе. *Наногетероген. катализ.* 2017. Т. 2. № 2. С. 150–157. DOI: 10.1134/S2414215817020058.
11. **Marettoa C., Krishnab R.** Modelling of a bubble column slurry reactor for Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysis Today*. 1999. V. 52. I. 2–3. P. 279–289. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00082-6.
12. **Seyednejadian S., Rauch R., Bensaid S., Hofbauer H., Weber G., Saracco G.** Power to Fuels: Dynamic Modeling of a Slurry Bubble Column Reactor in Lab-Scale for Fischer Tropsch Synthesis under Variable Load of Synthesis Gas. *Appl. Sci.* 2018. V. 8. I. 4. P. 514–535. DOI:10.3390/app8040514.
13. **Sehabiague L., Lemoine R., Behkish A., Heintz Y.J., Sanoja M., Oukaci R., Morsi B.I.** Modeling and optimization of a large-scale slurry bubble column reactor for producing 10,000 bbl/day of Fischer–Tropsch liquid hydrocarbons. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* 2008. V. 39. P. 169–179. DOI: 10.1016/j.jcice.2007.11.003.
14. **Vik C. B., Solsvik J., Hillestad M., Jakobsen H.A.** Modeling of a Slurry Bubble Column Reactor for the Production of Biofuels via the Fischer-Tropsch Synthesis. *Chem. Eng. Technol.* 2015. V. 38. N 4. P. 690–700. DOI: 10.1002/ceat.201400647.
15. **Du H., Li M., Liu D., Ren Y., Duan Y.** Slurry-phase hydrocracking of heavy oil and model reactant: effect of dispersed Mo catalyst. *Appl. Petrochem. Res.* 2015. V. 5. I. 2. P. 89–98. DOI: 10.1007/s13203-014-0092-8.
16. **Lin T.-j., Xuan M., Shi L.** Evaluation of Laboratory Methods for the Acquisition of Catalyst from Fischer–Tropsch Wax/Catalyst Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. I. 44. P. 14511–14516. DOI: 10.1021/ie301535e.
17. **Khadzhiev S.N.** Nanoheterogeneous catalysis: definition, state, and research prospects (review). *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. N 6. P. 465–479. DOI: 10.1134/S0965544116060050.
18. **Khadzhiev S.N., Krylova A.Yu.** Fischer–Tropsch Synthesis in a Three-Phase System over Nanocatalysts (Review). *Petrol. Chem.* 2011. V. 51. N 2. P. 74–85. DOI: 10.1134/S096554411102006X.
19. **Khadzhiev S.N., Krylova A.Yu., Kulikova M.V., Lyadov A.S., Sagitov S.A.** Fischer-Tropsch synthesis in a slurry reactor in the presence of nanosized cobalt catalysts synthesized in situ in a hydrocarbon medium. *Petrol. Chem.* 2013. V. 53. I. 3. P. 152–156. DOI: 10.1134/S0965544113030031.
20. **Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Gubanov M.A., Dement'eva O.S., Chudakova M.V., Bondarenko G.N., Khadzhiev S.N.** Methanol synthesis in a three-phase slurry reactor with ultrafine catalysts. *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. I. 7. P. 571–575. DOI: 10.1134/S0965544117070027.
21. **Xu L., Bao S., O'Brien R.J., Houpt D.J., Davis B.H.** Iron Fischer-Tropsch catalysis — properties of an ultrafine iron oxide catalyst. *Fuel Sci. Technol. Internat.* 1994. V. 12. I. 10. P. 1323–1353. DOI: 10.1080/08843759408916238.
22. **Kulikova M.V., Chudakova M.V., Dement'eva O.S., Ivantsov M.I., Oknina N.V.** Fischer–Tropsch Synthesis in the presence of ultrafine iron-containing catalysts derived from reverse microemulsions. *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. N 6. P. 535–539. DOI: 10.1134/S0965544116060062.
23. **Kulikova M.V., Dement'eva O.S., Il'in S.O., Khadzhiev S.N.** Formation and Catalytic Behavior of Fine Iron-Containing Composite Fischer–Tropsch Catalysts in a Slurry Reactor. *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 14. P. 1318–1326. DOI: 10.1134/S2414215817020058.

Поступила в редакцию 13.07.2018

Принята к опубликованию 06.09.2018

Received 13.07.2018

Accepted 06.09.2018