

## ОСОБЕННОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША ПРИ ДЛИТЕЛЬНЫХ РЕСУРСНЫХ ИСПЫТАНИЯХ

А.С. Горшков, Л.В. Синева, К.О. Грязнов, Э.Б. Митберг, В.З. Мордкович

Андрей Сергеевич Горшков (ORCID 0000-0001-6521-8682)\*, Лилия Вадимовна Синева (ORCID 0000-0002-6282-1547), Кирилл Олегович Грязнов (ORCID 0000-0001-9360-3326), Эдуард Борисович Митберг (ORCID 0000-0001-6499-7274), Владимир Зальманович Мордкович (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная 7А, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

ООО «ИНФРА», ул. Промышленная, 2Б, стр. 1, корп. 3, пом. 3, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108841

E-mail: gorshkov@infratechnology.com, sinevalv@tisnum.ru, gryaznovkirill@tisnum.ru, mitbergeb@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

*Проведены исследования, направленные на снижение скорости дезактивации кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша. Предложен катализатор, в присутствии которого поддерживается низкая скорость снижения активности в течение продолжительного срока эксплуатации. В данной работе было реализовано несколько решений для снижения скорости дезактивации катализатора синтеза Фишера–Тропша. Для обеспечения эффективного отвода тепла реакции в состав катализатора была введена теплопроводящая добавка – терморасширенный графит. Во избежание накопления высокомолекулярных углеводородов в состав катализатора был введен цеолит H-Beta. Это позволило снизить молекулярную массу образующихся углеводородов за счет интенсификации их вторичных превращений с уменьшением длины углеродной цепи. В данной работе был исследован гранулированный бифункциональный цеолитсодержащий кобальтовый катализатор синтеза Фишера–Тропша с терморасширенным графитом в качестве теплопроводящей добавки. Катализатор был испытан в течение 2200 ч непрерывного синтеза в реакторе с длиной трубы 6 м. За этот период катализатор потерял 13% активности. Исследование катализатора после синтеза методом сканирующей электронной микроскопии показало, что тяжелые углеводороды не блокируют пористую структуру гранулы. Предположительно причиной замедления дезактивации кобальтового катализатора является снижение молекулярной массы продуктов синтеза благодаря наличию цеолита в составе катализатора. Катализаторы до и после синтеза были исследованы методами сканирующей, просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Было обнаружено укрупнение кластеров кобальта в 3–5 раз, что является важным фактором дезактивации катализатора. Таким образом, показано, что исследованный кобальтовый катализатор синтеза Фишера–Тропша характеризуется более низкой скоростью дезактивации по сравнению с промышленными аналогами, и его применение может улучшить экономические показатели процесса.*

**Ключевые слова:** синтез Фишера–Тропша, кобальтовый катализатор, бифункциональный катализатор, гранулированный катализатор, цеолит, стационарный слой, дезактивация

### Для цитирования:

Горшков А.С., Синева Л.В., Грязнов К.О., Митберг Э.Б., Мордкович В.З. Особенности дезактивации бифункционального кобальтового катализатора синтеза фишера–тропша при длительных ресурсных испытаниях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 65–70. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.2y.

### For citation:

Gorshkov A.S., Sineva L.V., Gryaznov K.O., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. Deactivation behaviour of bifunctional cobalt fisher–tropsch catalyst in long-run test. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 65–70. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.2y.

## DEACTIVATION BEHAVIOUR OF BIFUNCTIONAL COBALT FISHER–TROPSCHE CATALYST IN LONG-RUN TEST

A.S. Gorshkov, L.V. Sineva, K.O. Gryaznov, E.B. Mitberg, V.Z. Mordkovich

Andrei S. Gorshkov (ORCID 0000-0001-6521-8682), Liliya V. Sineva (ORCID 0000-0002-6282-1547), Kirill O. Gryaznov (ORCID 0000-0001-9360-3326), Eduard B. Mitberg (ORCID 0000-0001-6499-7274), Vladimir Z. Mordkovich (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7A, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

INFRA LLC, Promyshlennaya str., 2B, Troitsk, Moscow, 108841, Russia

E-mail: gorshkov@inftratechnology.com, sinevalv@tisnum.ru, gryaznovkirill@tisnum.ru, mitbergeb@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

*In this work, several ways to decrease the deactivation degree were proposed. To prevent local overheating, exfoliated graphite was used as a heat-conductive additive in catalyst composition. To decrease the deposition of heavy waxes, H-Beta zeolite was used for secondary reactions intensification and decreasing hydrocarbons chain length in the product. In this work, pelletized zeolite-containing cobalt catalyst with exfoliated graphite as a heat-conductive additive was investigated. The test run was 2200 h long and included continuous synthesis in a 6-meter high pilot reactor. The deactivation degree after 2200 h of the test run was 13%. The investigation of catalyst samples after synthesis by means of scanning electron microscopy showed that heavy hydrocarbons did not block the pore structure of catalytic pellets. Deactivation of cobalt catalyst was decelerated seriously due to zeolite-induced decrease in molecular weight of formed hydrocarbons. Investigation of catalysts before and after the test by means of transmission electron microscopy and X-ray diffraction analysis showed an increase in the size of clusters by 3–5 times, which is another important cause for catalyst deactivation. As a result, it was found that investigated cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis has a low deactivation rate. Its implementation in the industry can help gaining better economic performance for the synthetic fuel production process.*

**Key words:** Fischer–Tropsch synthesis, cobalt catalyst, bifunctional catalyst, pelletized catalyst, zeolite, fixed bed, deactivation

### ВВЕДЕНИЕ

Важной проблемой промышленной реализации синтеза Фишера–Тропша (СФТ) является дезактивация катализатора при длительных периодах эксплуатации (более 1000 ч). Это сопровождается постепенным снижением активности катализатора и селективности образования углеводородов  $C_{5+}$ , а также ростом селективности образования побочных газообразных продуктов синтеза ( $CH_4$ , углеводороды  $C_2$ – $C_4$ ). В научной литературе основными причинами дезактивации катализаторов считают: воздействие каталитических ядов, окисление металлического кобальта водой СФТ [1–3], образование карбидов кобальта [4–6], агломерация кластеров кобальта [3, 7, 8], взаимодействие кобальта с носителем [3, 9, 10], образование углеродных отложений на поверхности кластеров кобальта [3, 11, 12], блокировка активной поверхности тяжелыми углеводородами [3, 13, 14]. В работе [3] представлен

классический пример снижения активности в течение 1500 ч, происходящий в случае катализатора  $Co/Pt/Al_2O_3$  в сларри-реакторе (Sasol technology Ltd) производительностью 100 барр. синтетических углеводородов в сутки. СФТ вели при условиях: температура – 230 °С, давление – 2 МПа, конверсию CO поддерживали в диапазоне 50–70%. Изменение активности катализатора в ходе испытаний представлено на рис. 1.

Из представленных данных видно, что заметное снижение активности катализатора (на 20%) происходит за первые 200 ч испытаний, за 800–1000 ч активность катализатора снизилась до 60%, а за 1200–1300 ч – до 50%. Наблюдается некий тренд стабилизации и снижения скорости дезактивации катализатора после 1200 ч. Тем не менее, потеря 50% активности катализатора является серьезной проблемой для промышленной реализации процесса.

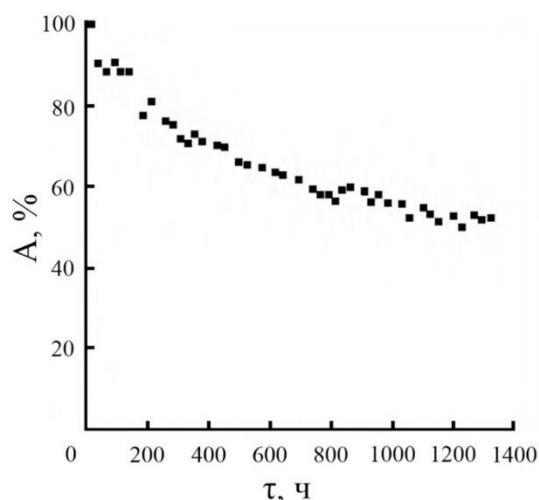


Рис. 1. Классический пример дезактивации катализатора синтеза Фишера–Тропша во время пробега, зависимость построена по данным работы [3]

Fig. 1. Common example of FTS catalyst deactivation during test run based on data in [3]

Одним из возможных путей решения данной проблемы является использование в качестве основы для катализатора композитных высоко-теплопроводных систем [21].

Целью данной работы является изучение особенностей дезактивации бифункциональных цеолитсодержащих кобальтовых катализаторов СФТ при длительных (около 2500 ч) ресурсных испытаниях.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

##### *Сканирующая электронная микроскопия*

Электронные микрофотографии внутренней структуры гранул катализатора были получены на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SEM. Ускоряющее напряжение – 5 кВ.

##### *Просвечивающая электронная микроскопия*

Микрофотографии кристаллитов кобальта в гранулах катализатора до и после СФТ проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010. Ускоряющее напряжение – 160 кВ.

##### *Рентгенофазовый анализ*

Исследование фазового состава катализатора проводили на приборе Empyrean Panalytical Diffractometer. Излучение – Cu K $\alpha$ , диапазон измерения  $2\theta$  – 10-90°. Информация о средних размерах кристаллитов кобальта в катализаторах до и после СФТ получена из расчета области когерентного рассеяния (ОКР) для пиков соответствующей фазы.

##### *Приготовление катализатора*

В настоящей работе был испытан катализатор, который был приготовлен в соответствии с методикой, описанной в [15]. Носитель представляет собой гранулы пористого композитного материала,

состоящего из цеолита HBeta (ZEOLYST), связующего – бемита (SASOL) и теплопроводящей добавки – терморасширенного графита (ТРГ, АО УНИХИМТЕК). Исходные порошкообразные материалы смешивали в жидкой фазе, состоящей из воды, пептизатора и пластификатора. После достижения однородности пасту формовали с помощью поршневого экструдера, продавливая через фильеру с отверстием необходимого диаметра. Экструдаты высушивали, прокаливали и измельчали до гранул с размерами 1,0-1,3×1,3-1,5 мм.

В качестве активного компонента катализатора СФТ использовали кобальт. Катализатор готовили методом двухстадийной пропитки носителя водным раствором 6-водного нитрата кобальта ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) с термообработкой после каждой пропитки в токе воздуха при 250 °С в течение 1 ч. Содержание кобальта в катализаторе составляет 20 масс. %. Состав носителя в расчете на исходные сухие компоненты и коэффициент теплопроводности катализатора представлены в табл. 1.

##### *Ресурсные испытания*

Ресурсные испытания бифункционального кобальтового катализатора СФТ проводили в реакторе с неподвижным слоем на базе опытной установки полного цикла конверсии природного газа в синтетическую нефть. Состав установки и конструктивные особенности реактора СФТ рассмотрены в работе [16]. СФТ проводили в проточном кожухотрубном реакторе (внутренний диаметр – 12 мм.) длиной 6 м с неподвижным слоем гранулированного кобальтового катализатора. Объем загрузки катализатора составил 630 см<sup>3</sup>. Катализатор восстанавливали в реакторе в токе водорода, а также подвергали процедуре разработки, более подробно данные методики рассмотрены в [17]. Ресурсные испытания проводились при объемной скорости синтез-газа 3000 ч<sup>-1</sup>. Температуру в слое катализатора повышали с 253 до 262 °С, поддерживая конверсию СО в диапазоне 55-70%. При снижении конверсии СО ниже 55% температуру синтеза поднимали на 1-2 °С, для поддержания максимального выхода целевого продукта (углеводородов C<sub>5+</sub>).

Таблица 1

#### Состав и коэффициент теплопроводности гранулы катализатора

Table 1. Composition and heat conductivity of catalyst pellet

Содержание компонентов, масс. %				Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
Бемит	Цеолит	Терморасширенный графит	Кобальт	
40	24	16	20	8,99

### Анализ продуктов синтеза

Состав газообразных и жидких продуктов определяли хроматографически. Анализ исходной смеси и газообразных продуктов (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, углеводороды C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>) проводили газоадсорбционной хроматографией. Детектор – катарометр. Газ-носитель – гелий, расход газа – 20 мл/мин. Для разделения CO и CH<sub>4</sub> использовали колонку 3 м×3 мм с молекулярными ситами СаА. Для разделения CO<sub>2</sub> и углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> – колонку с NaуеSer (3 м×3 мм). Режим – температурно-программируемый (60–200 °С, скорость нагрева – 10 °С/мин).

Мольную активность катализатора рассчитывали из данных газовой хроматографии по формуле:

$$A = \frac{n(\text{CO}_{\text{реак}})}{(\tau \times m(\text{Co}^0))} \quad (1)$$

где A – активность катализатора в конверсии CO, мкмоль CO/(с·г<sub>Co</sub>); n(CO)<sub>реак</sub> – количество прореагировавшего CO, моль; τ – время, с; m(Co<sup>0</sup>) – масса элементарного кобальта в катализаторе, г.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показано изменение активности катализатора при ресурсных испытаниях.

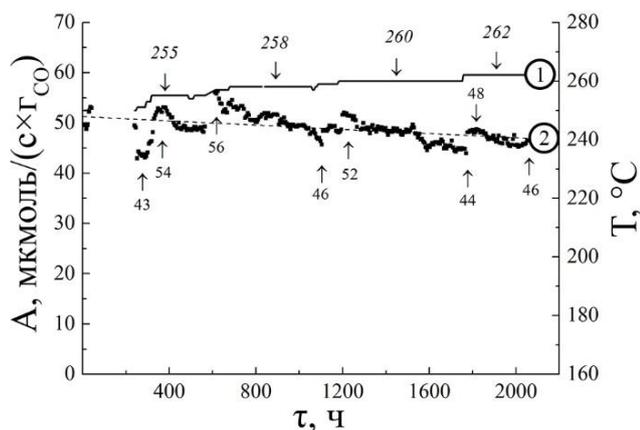


Рис. 2. Изменение активности катализатора в условиях СФТ: температура катализаторного слоя – 250–263 °С, P – 2 МПа, скорость синтез-газа – 3000 ч<sup>-1</sup>. Обозначения на рисунке: 1 – температура катализатора, 2 – активность катализатора. Пунктирная линия – линия тренда активности

Fig. 2. Catalyst activity evolution in following FTS conditions: catalyst bed temperature – 250–263 °C, P – 2 MPa, synthesis gas velocity – 3000 h<sup>-1</sup>

Из рис. 2 видно, что начальная активность катализатора составила 53 мкмоль/(с·г<sub>Co</sub>), конверсия CO в этих условиях составляла 67%, селективность образования углеводородов C<sub>5+</sub> – 64%. Эти параметры процесса были взяты за исходную точку отсчета для оценки изменения активности катали-

затора при ресурсных испытаниях (2000 ч). Активность катализатора в результате 2200 ч пробега снизилась на 13%, с 53 до 46 мкмоль/(с·г<sub>Co</sub>). Температура синтеза за это время была увеличена на 11 °С – с 251 до 262 °С. Снижение активности катализатора может быть связано с размером кластеров Co и свойствами поверхности активного металла [3]. На рис. 3 представлены электронные микрофотографии кластеров кобальта до (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и после СФТ (Co<sup>0</sup>), полученные просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ).

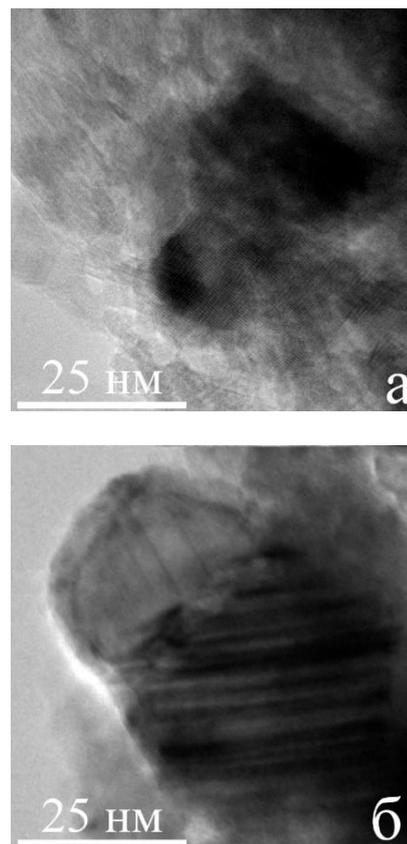


Рис. 3. Микрофотографии (ПЭМ) кластеров кобальта: а) до СФТ, б) после СФТ

Fig. 3. Transition electron microscopy microphotographs of the cobalt clusters: а) before FTS; б) after FTS

Таблица 2

**Средние размеры кластеров кобальта в катализаторе до и после СФТ по данным ПЭМ и рентгенофазового анализа**

**Table 2. Average cobalt cluster size in catalyst before and after FTS based on transition electron microscopy and X-ray diffraction data**

Метод	Размер кластеров в катализаторе, нм	
	До СФТ	После СФТ
ПЭМ	10–15	30–60
ОКР	13	30–45

Из сравнения микрофотографий, представленных на рис. 3, видно, что кластеры до и после СФТ существенно отличаются друг от друга. Так, визуально наблюдается укрупнение кластеров кобальта в катализаторе после СФТ. Эти данные были дополнены результатами расчета по ОКР, проведенных на основе рентгеновских дифрактограмм (табл. 2).

Данные, приведенные в табл. 2, подтверждают результаты, полученные методом ПЭМ. Видно, что средний размер кластеров кобальта в катализаторе до и после СФТ увеличился в несколько раз. Данный процесс может протекать при высоких температурах, в частности, при обработках в потоке водорода, а также в процессе «стабилизации» размеров кластеров в первые 100 ч. СФТ при разработке катализатора [7, 18-20].

В СФТ происходит изменение состояния поверхности активного металла, особенно заметное при длительных ресурсных пробегах. Так, на рис. 4 приведены микрофотографии, иллюстрирующие другие возможные причины дезактивации катализатора: заполнение поверхности и пористой структуры гранулы тяжелыми углеводородами, а также блокирование поверхности кластеров кобальта углеродистыми отложениями.

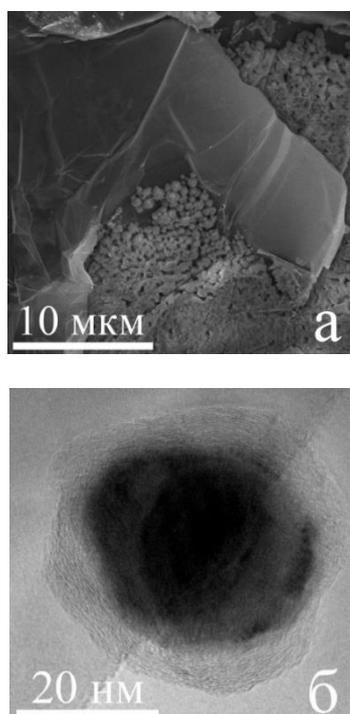


Рис. 4. Микрофотографии катализатора после СФТ: а) углеводороды в пористой структуре гранулы (СЭМ); б) углеродные отложения на кластере (ПЭМ)

Fig. 4. Catalyst microphotographs after FTS: а) hydrocarbons deposition in pellet pore structure (scanning electron microscopy); б) carbon deposition on cobalt cluster (transition electron microscopy)

На микрофотографии, полученной методом СЭМ (рис. 4а), представлена внутренняя поверхность пористой структуры гранулы катализатора, где на частице ТРГ расположены мелкие частицы углеводородов. Видно, что это – отдельные частицы незначительных размеров, которые не могут блокировать сеть транспортных макропор, образованных частицами ТРГ. На рис. 4б представлена микрофотография кластера кобальта, на которой наблюдаются отложения углерода. Такая углеродная оболочка может быть свидетельством локальных перегревов в грануле катализатора. Это не противоречит заявленному высокому коэффициенту теплопроводности гранулы катализатора, который составляет  $8,99 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  по сравнению с классическим алюмооксидным катализатором СФТ –  $0,25 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  [15]. В данном случае наблюдаемый эффект связан с тем, что данная гранула была взята из лобового слоя, области контакта свежего синтез-газа с гранулами катализатора, в котором выделение тепла реакции СФТ максимально. Это может серьезно затруднить массообмен на их поверхности или даже исключить их из катализа.

#### ВЫВОДЫ

Выше показано, что за время длительных 2200-часовых ресурсных испытаний при объемной скорости синтез-газа  $3000 \text{ ч}^{-1}$  активность бифункционального кобальтового катализатора снизилась на 13%. Мы полагаем, что такая низкая скорость дезактивации обусловлена в первую очередь введением в состав кобальтового катализатора СФТ теплопроводящей добавки – терморасширенного графита, что способствует быстрому отводу тепла от активных центров и препятствует формированию локальных перегревов в грануле. Другой возможной причиной снижения скорости дезактивации является введение цеолита в состав катализатора, что препятствует блокировке активной поверхности катализатора тяжелыми углеводородами. Сравнительный анализ физико-химических данных и результатов длительных испытаний бифункционального катализатора синтеза Фишера–Тропша, содержащего теплопроводящие добавки, показал, что основные причины их дезактивации – агрегация кластеров кобальта, а также отложение углерода на поверхности гранул катализатора, расположенных в лобовом слое.

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

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

ЛИТЕРАТУРА  
REFERENCES

- Lancelot C., Ordonsky V.V., Stéphan O., Sadeqzadeh M., Karaca H., Lacroix M., Curulla-Ferré D., Luck F., Fongarland P., Griboval-Constant A., Khodakov A.Y. Direct Evidence of Surface Oxidation of Cobalt Nanoparticles in Alumina-Supported Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis. *ACS Catal.* 2014. V. 4. N 12. P. 4510–4515. DOI: 10.1021/cs500981p.
- Okoye-Chine C.G., Moyo M., Liu X., Hildebrandt D. A critical review of the impact of water on cobalt-based catalysts in Fischer–Tropsch synthesis. *Fuel Process. Technol.* 2019. V. 192. P. 105–129. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.04.006.
- Saib A.M., Moodley D.J., Ciobica I.M., Haumana M.M., Sigwebela B.H., Weststrate C.J., Niemantsverdriet J.W., van de Loosdrecht J. Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Catal. Today.* 2010. V. 154. P. 271–282. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.008.
- Lin Q., Liu B., Jiang F., Fang X., Xu Y., Liu X. Assessing the formation of cobalt carbide and its catalytic performance under realistic reaction conditions and tuning product selectivity in a cobalt-based FTS reaction. *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. P. 3238–3258. DOI: 10.1039/C9CY00328B.
- Hazemann P., Decottignies D., Maury S., Humbert S., Meunier F.C., Schuurman Y. Selectivity loss in Fischer–Tropsch synthesis: The effect of cobalt carbide formation. *J. Catal.* 2021. V. 397. P. 1–12. DOI: 10.1016/j.jcat.2021.03.005.
- van Ravenhorst I.K., Hoffman A.S., Vogt C., Boubnov A., Patra N., Oord R., Akatay C., Meirer F., Bare S.R., Weckhuysen B.M. On the Cobalt Carbide Formation in a Co/TiO<sub>2</sub> Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst as Studied by High-Pressure, Long-Term Operando X-ray Absorption and Diffraction. *ACS Catal.* 2021. V. 11. P. 2956–2967. DOI: 10.1021/acscatal.0c04695.
- Carvalho A., Ordonsky V.V., Luo Y., Marinova M., Muniz A.R., Marcilio N.R., Khodakov A.Y. Elucidation of deactivation phenomena in cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis using SSITKA. *J. Catal.* 2016. V. 344. P. 669–679. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.11.001.
- Moodley D., Claeys M., van Steen E., van Helden P., Kistamurthy D., Weststrate K.-J., Niemantsverdriet H., Saib A., Erasmus W., van de Loosdrecht J. Sintering of cobalt during FTS: Insights from industrial and model systems. *Catal. Today.* 2020. V. 342. P. 59–70. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.03.059.
- Tucker C.L., Claeys M., van Steen E. Decoupling the deactivation mechanisms of a cobalt Fischer–Tropsch catalyst operated at high conversion and ‘simulated’ high conversion. *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. P. 7056–7066. DOI: 10.1039/d0cy00929f.
- Wolf M., Gibson E.K., Olivier E.J., Neethling J.H., Catlow C.R.A., Fischer N., Claeys M. In-depth characterisation of metal-support compounds in spent Co/SiO<sub>2</sub> Fischer–Tropsch model catalysts. *Catal. Today.* 2020. V. 342. P. 71–78. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.01.065.
- Moodley D.J., van de Loosdrecht J., Saib A.M., Overett M.J., Datye A.K., Niemantsverdriet J.W. Carbon deposition as a deactivation mechanism of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts under realistic conditions. *Appl. Catal., A.* 2009. V. 354. P. 102–110. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.11.015.
- Pour A.N., Taheri S.A., Anahid S., Hatami B., Tavasoli A. Deactivation studies of Co/CNTs catalyst in Fischer–Tropsch synthesis. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2014. V. 18. P. 104–111. DOI: 10.1016/j.jngse.2014.01.019.
- Savost’yanov A.P., Eliseev O.L., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Maslakov K.I., Zubkov I., Soromotin V.N., Kozakov A.T., Nicolskii A.V., Mitchenko S.A. Deactivation of Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst in Industrially Relevant Conditions. *Catal Lett.* 2020. V. 150. P. 1932–1941. DOI: 10.1007/s10562-020-03097-z.
- Röbber S., Kern C., Jess A. Accumulation of liquid hydrocarbons during cobalt-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis - influence of activity and chain growth probability. *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. P. 4047–4054. DOI: 10.1039/c9cy00671k.
- Asalieva E., Sineva L., Sinichkina S., Solomonik I., Gryaznov K., Pushina E., Kulchakovskaya E., Kulnitskiy B., Ovsyannikov D., Mordkovich V. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer–Tropsch synthesis catalyst. *Appl. Catal. A.* 2020. V. 601. P. 117639. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117639.
- Ermolaev V., Gryaznov K., Mitberg E., Mordkovich V., Tretyakov 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. DOI: 10.1016/j.ces.2015.07.036.
- Gorshkov A.S., Ermolaev I.S., Gryaznov K.O., Mitberg E.B., Sineva L.V., Solomonik I.G., Mordkovich V.Z. Experimental Study of Fischer–Tropsch Synthesis Using Nitrogen-Containing Synthesis Gas at Different Pressures of Synthesis. *Catal. Ind.* 2021. V. 13. N 1. P. 48–57. DOI: 10.1134/S2070050421010037.
- Bartholomew C.H., Rahmati M., Reynolds M.A. Optimizing preparations of Co Fischer–Tropsch catalysts for stability against sintering. *Appl. Catal. A.* 2020. V. 602. P. 117609. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117609.
- Chernyak S., Burtsev A., Maksimov S., Kupreenko S., Maslakov K., Savilov S. Structural evolution, stability, deactivation and regeneration of Fischer–Tropsch cobalt-based catalysts supported on carbon nanotubes. *Appl. Catal. A.* V. 603. P. 117741. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117741.
- Asalieva E.Yu., Sineva L.V., Zhukova E.A., Mordkovich V.Z., Bulychева B.M. Phase composition, physicochemical and catalytic properties of cobalt–aluminum–zeolite systems. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2015. V. 64. N 10. P. 2371–2376. DOI: 10.1007/s11172-015-1165-2.
- Соломоник И.Г., Грязнов К.О., Митберг Э.Б., Мордкович В.З. Скелетный кобальт для получения углеводородов в синтезе Фишера–Тропша. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 71–76. Solomonik I.G., Gryaznov K.O., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. Skeletal cobalt for hydrocarbon synthesis by Fischer–Tropsch method. *Chem-ChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 12. P. 71–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.11y.

Поступила в редакцию 30.06.2022

Принята к опубликованию 05.08.2022

Received 30.06.2022

Accepted 05.08.2022