ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПАРАФИНОВ СИНТЕЗОМ ФИШЕРА–ТРОПША В РЕАКТОРЕ СО СТАЦИОНАРНЫМ СЛОЕМ

Е.Ю. Асалиева, Л.В. Синева, К.О. Грязнов, В.В. Аксененков, В.З. Мордкович

Екатерина Юрьевна Асалиева (DOI 0000-0001-7531-6518)*, Лилия Вадимовна Синева (DOI 0000-0002-6282-1547), Кирилл Олегович Грязнов (DOI 0000-0001-9360-3326), Виктор Владимирович Аксененков (DOI 0000-0003-4174-8253), Владимир Зальманович Мордкович (DOI 0000-0002-9553-7657)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: e.asalieva@tisnum.ru*, sinevalv@tisnum.ru, gryaznovkirill@tisnum.ru, vvaks@rambler.ru, mordko-vich@tisnum.ru

Особо чистые синтетические воски представляют ценность как для выделения более узких топливных фракций путем гидрооблагораживания, так и в различных производствах, например, фармацевтическом, косметическом, а также производстве термопластичных клеев и различных полимерных композиций. В работе изучали возможность получения высокомолекулярных углеводородов синтезом Фишера-Тропша в реакторе со стационарным слоем кобальтового катализатора. Исследованные катализаторы были получены на основе нового гранулированного оксида алюминия, отличающегося наличием мезо- и макропор, что благоприятно для массообмена в условиях проведения синтеза. Также было исследовано влияние Co-Al шпинели на основные каталитические показатели и состав образующихся продуктов, а также влияние предварительной термообработки исходного оксида алюминия. Полученные в присутствии наиболее перспективных для дальнейшей доработки катализаторов углеводороды C₅₊ характеризуются высокой степенью кристалличности, обеспечивают вероятность роста цепи 0,95–0,96, состоят преимущественно из линейных алканов (75–80%) и содержат 32–34 мас.% углеводородов С35+, Данные электронной микроскопии гранул катализатора после синтеза наглядно демонстрируют, что внешняя и внутренняя поверхность катализатора во время проведения каталитических испытаний заполняются твердыми парафинами – продуктами синтеза, однако это не приводит к его деактивации. Синтез проводили в достаточно мягких условиях – 170 °C, 3 МПа, что выгодно отличает исследованные катализаторы от применяемых в промышленности. Введение шпинели в состав катализатора не оказало влияния на его основные каталитические свойства. Предварительное прокаливание исходного гранулированного оксида алюминия при 750 °C приводит к положительному влиянию на активность катализатора в синтезе твердых парафинов.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, стационарный слой, твердые парафины, кобальтовый катализатор

POSSIBILITY OF PRODUCING SOLID PARAFFINS BY FISHER-TROPSCH SYNTHESIS IN A FIXED-BED REACTOR

E.Yu. Asalieva, L.V. Sineva, K.O. Gryaznov, V.V. Aksenenkov, V.Z. Mordkovich

Ekaterina Yu. Asalieva (DOI 0000-0001-7531-6518)*, Lilia V. Sineva (DOI 0000-0002-6282-1547), Kirill O. Gryaznov (DOI 0000-0001-9360-3326), Viktor V. Aksenenkov (DOI 0000-0003-4174-8253), Vladimir Z. Mord-kovich (DOI 0000-0002-9553-7657)

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials of National Research Centre "Kurchatov Institute", Tsentral'naya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: e.asalieva@tisnum.ru*, sinevalv@tisnum.ru, gryaznovkirill@tisnum.ru, vvaks@rambler.ru, mord-kovich@tisnum.ru

High pure synthetic waxes are valuable both for the separation of narrower fuel fractions by hydrorefining and for various industries, such as pharmaceuticals, cosmetics, as well as the production of thermoplastic adhesives and various polymer compositions. The work studied the possibility of obtaining high molecular weight hydrocarbons via Fischer-Tropsch synthesis in a fixed bed reactor in the presence of cobalt catalyst. The studied catalysts were synthesized on the basis of new granulated aluminum oxide, which is characterized by the presence of meso- and macropores, which is favorable for mass transfer under the synthesis conditions. The influence of the presence of spinel on the main catalytic parameters and the composition of the resulting products was also investigated, and the influence of preliminary heat treatment of the initial aluminum oxide was studied. The obtained in the presence of most promising catalysts waxes are characterized by a high degree of crystallinity, which is confirmed by diffraction data, consist predominantly of linear alkanes (the content of which is 75–80%) and contain 32-34 wt.% of C_{35+} hydrocarbons. Electron microscopy data of the catalyst granules clearly demonstrate that the external and internal surfaces of the catalyst are filled with solid paraffins-synthesis products-during catalytic testing, but this does not lead to its deactivation. Synthesis was performed under quite mild conditions – 170 °C, 3 MPa, which distinguishes the studied catalysts from those used in industry. The introduction of spinel into the catalyst composition did not affect its main catalytic properties. Preliminary calcination of the initial granulated aluminum oxide at 750 °C leads to a positive effect on the activity of the catalyst in the synthesis of solid paraffins.

Keywords: Fischer–Tropsch synthesis, fixed-bed reactor, solid paraffins, cobalt catalyst

Для цитирования:

Асалиева Е.Ю., Синева Л.В., Грязнов К.О., Аксененков В.В., Мордкович В.З. Возможность получения твердых парафинов синтезом Фишера–Тропша в реакторе со стационарным слоем. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 10. С. 95–102. DOI: 10.6060/ivkkt.20256810.22y.

For citation:

Asalieva E.Yu., Sineva L.V., Gryaznov K.O., Aksenenkov V.V., Mordkovich V.Z. Possibility of producing solid paraffins by Fisher-Tropsch synthesis in a fixed-bed reactor. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 10. P. 95–102. DOI: 10.6060/ivkkt.20256810.22y.

ВВЕДЕНИЕ

Производство особо чистых синтетических углеводородов широкого состава – от легких бензиновых фракций вплоть до церезинов – из различных источников углеродсодержащего сырья (уголь, природный газ), в том числе возобновляемых (биомасса и отходы различного происхождения), через стадию синтеза Фишера – Тропша (СФТ) в последние годы вновь вызывает повышенное внимание [1-5]. Синтез Фишера – Тропша является хорошо известным и отлаженным химическим процессом, который с момента своего возникновения в 1920-х гг. претерпел множество модификаций и технологических доработок, включая разработку различных типов катализаторов и видов применяемых реакторов [6-8].

В промышленности широкое распространение получил низкотемпературный вариант реализации процесса, осуществляемый в присутствии кобальтовых катализаторов, который позволяет получить смесь высокомолекулярных углеводородов (восков), не содержащих посторонних примесей [9, 10]. Образовавшиеся продукты могут подвергаться дальнейшей переработке в избытке водорода для получения, например, более легких топливных фракций [11] или могут быть использованы в неизменном виде как особо ценные вещества в производстве фармацевтических и косметических продуктов, а также термопластичных клеев и различных полимерных композиций [12-15]. Стоит также отметить, что ценными являются как высокомолекулярные синтетические воски, так и низкомолекулярные, отличающиеся своими реологическими свойствами [16]. Что касается аппаратного оформления низкотемпературного СФТ, то наиболее распространены реакторы со стационарным слоем катализатора и трехфазные реакторы с суспендированным слоем катализатора, каждый из которых обладает как определенными преимуществами, так и недостатками [7, 9]. В стационарных реакторах как правило используют катализаторы Co/Al₂O₃ и Co/SiO₂, синтез протекает в условиях T = 200-250 °C, P = 0,2-4 МПа, получаемый продукт

характеризуется вероятностью роста цепи $\alpha = 0,85$ -0,95 [7]. Катализаторы в таких реакторах склонны к закоксовыванию, в катализаторном слое сложно поддерживать ровный температурный профиль, большую роль в этом играет контакт между гранулой катализатора и стенкой реактора для обеспечения эффективного отвода выделяющегося тепла реакции [17, 18]. Трехфазные реакторы эффективно решают проблему теплоотвода и обеспечения изотермического протекания процесса благодаря свой конструкции, однако существует проблема разделения образующегося продукта и частиц катализатора [10, 19]. В этом случае в качестве катализатора, как правило, также используется кобальт на различных оксидах (алюминия, циркония и т.д.).

Таким образом, кобальтовые катализаторы на основе оксида алюминия являются достаточно хорошо изученными и широко применяемыми в низкотемпературном СФТ, но тем не менее до сих пор остаются интересны для исследования и усовершенствования [20]. Очевидно, что физико-химические свойства использованного в качестве носителя оксида алюминия будут играть важную роль в формировании и распределении частиц кобальта на его поверхности, что, в свою очередь, будет определять активность и селективность такого катализатора. Одним из противоречивых вопросов в настоящее время является изучение влияния присутствия шпинели (смешанного оксида CoAl₂O₄) на формирование активных кобальтовых центров во время восстановления водородом [20, 21]. Мнения авторов разделились: некоторые группы считают, что образование шпинели отрицательно сказывается на поведении катализатора, например, приводя к его ускоренной деактивации [22]. Другие группы, наоборот, предлагают использовать шпинель для стабилизации исходного оксида алюминия [23-25].

В настоящей работе при приготовлении кобальтового катализатора в качестве носителя использовали новый гранулированный оксид алюминия, отличающийся развитой мезо- и макропористостью. Кроме того, было исследовано влияние Со-Al шпинели на основные показатели синтеза Фишера – Тропша и состав образующихся продуктов в условиях стационарного слоя катализатора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованные в работе катализаторы представляют собой кобальт, нанесенный на оксид алюминия. Катализаторы отличались содержанием кобальта, способом его нанесения и/или предварительной подготовкой исходного Al₂O₃. В качестве

ChemChemTech. 2025. V. 68. N 10

носителя использовали гранулированный оксид алюминия оригинального опытного производства ООО «ИНФРА», изготовленный из смеси бемитов Pural SB и Pural TM-50 с микрокристаллической целлюлозой и жидкой фазой, состоящей из дистиллированной воды, азотной кислоты и триэтиленгликоля. Полученную пасту формовали при помощи экструдера, прокаливали при 600 °C и измельчали до гранул размером 1×3 мм. Химический состав соответствует ү-Al₂O₃.

При приготовлении катализатора 20Co/Al₂O₃ кобальт (20% мас.) наносили двукратной пропиткой исходного Al₂O₃ водным раствором Co(NO₃)₂·6H₂O с последующим прокаливанием в токе воздуха при 250 °C в течение 1 ч после каждой стадии.

При приготовлении катализатора 20Co/CoAl₂O₄ на первом этапе на исходный оксид алюминия наносили 3% мас. кобальта пропиткой водным раствором Co(NO₃)₂·6H₂O с последующим прокаливанием в муфеле при 750 °C в течение 21 ч для образования шпинели (контролировали по полноте окрашивания гранул в характерный синий цвет). На втором этапе полученный полупродукт использовали в качестве носителя для нанесения кобальта (20% мас.) по методике, описанной выше.

При приготовлении катализатора 20Co/Al₂O₃-750 на первом этапе исходный Al₂O₃ прокаливали в муфеле при 750 °C в течение 21 ч. На втором этапе наносили 20% мас. кобальта по стандартной методике, описанной выше.

При приготовлении катализатора 23Co/Al₂O₃-750 на первом этапе исходный оксид алюминия прокаливали в муфеле при 750 °С в течение 21 ч. На втором этапе на прокаленный Al₂O₃ наносили 3% мас. кобальта пропиткой водным раствором нитрата кобальта с последующим прокаливанием в токе воздуха при 250 °С в течение 1 ч. На третьем этапе наносили еще 20% мас. кобальта (рассчитанных на массу прокаленного оксида алюминия) по описанной выше методике двухстадийпропитки носителя водным раствором ной Со(NO₃)₂·6H₂O с последующим прокаливанием в токе воздуха при 250 °С в течение 1 ч после каждой стадии.

Данные о пористой системе носителей и катализаторов, полученные с использованием метода низкотемпературной сорбции азота и сорбции воды (измерение влагоемкости), приведены в табл. 1. Нанесение кобальта на исходный оксид алюминия, также как и на любой другой вид носителя, закономерно приводит к снижению как удельной поверхности, так и объема макропор, оцененного по сорбции воды. Формирование шпинели (нанесение 3 мас.% кобальта на исходный оксид алюминия с последующим прокаливанием при 750 °C в течение 21 ч) не приводит к существенному изменению объема макропор, как и предварительное прокаливание (750 °C, 21 ч) исходного оксида алюминия.

Интересно отметить, что обработка Al_2O_3 при 750 °C во всех случаях привела к увеличению объема мезопор – с 0,59 до 0,67-0,70 см³/г (табл. 1). При этом снизился объем макропор, но в меньшей степени: с 0,74 до 0,66-0,70 см³/г. Нанесение кобальта нивелировало эти отличия: объем мезопор всех катализаторов составлял 0,37-0,41 см³/г, а макропор – 0,42-0,45 см³/г.

Таблица 1 Некоторые характеристики пористой системы носителей и катализаторов

Table 1. Some main characteristics of the supports and catalysts porous system

Образец	Объем пор, см ³ /г		
	BJH	По воде	
20Co/Al ₂ O ₃			
Носитель (Al ₂ O ₃)	0,59	0,74	
Катализатор	0,40	0,45	
20Co/CoAl ₂ O ₄			
Носитель (CoAl ₂ O ₄)	0,67	0,70	
Катализатор	0,37	0,45	
20Co/Al ₂ O ₃ -750			
Носитель (Al ₂ O ₃ прок.)	0,70	0,66	
Катализатор	0,41	0,45	
23Co/Al ₂ O ₃ -750			
Носитель (Al ₂ O ₃ прок.)	0,70	0,66	
Катализатор	0,40	0,42	

Синтез Фишера – Тропша для определения основных показателей процесса и состава образующихся высокомолекулярных углеводородов проводили в проточном стальном реакторе с внутренним диаметром 10 мм. Реактор оснащен дополнительной рубашкой, в которой происходит постоянная принудительная циркуляция предварительно подогретой воды под давлением, соответствующим условиям синтеза. Такое технологическое решение обеспечивает эффективный отвод тепла, выделяемого в ходе протекания синтеза, и формирование изотермического температурного профиля. В реактор загружали 7,5 см³ катализатора, температуру слоя контролировали по 3 термопарам и добивались поддержания температуры с точностью ±0,5 °С. Приемник продуктов был оснащен дополнительным подогревом.

Перед началом каталитических испытаний образцы активировали в токе водорода, подаваемого в течение 1,5 ч с объемной скоростью (о.с.) 2300 ч⁻¹ при 400 °С и 0,1 МПа. После активации катализаторы разрабатывали в токе синтез-газа, содержащего 5 мол.% N2 в качестве внутреннего стандарта (мольное отношение $H_2/CO = 2$, объемная скорость 250 ч⁻¹, давление 1 МПа), при ступенчатом повышении температуры со 160 °С до 175 °С (обеспечивая конверсию СО порядка 40%). Затем давление повышали до 2 МПа, корректируя при необходимости температуру синтеза для обеспечения конверсии СО около 40%. На последнем этапе давление повышали до 3 МПа, корректируя при необходимости температуру синтеза. Каждый катализатор тестировали не менее 100 ч.

Исходный синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировали с помощью газо-адсорбционной хроматографии (детектор – катарометр, газ-носитель – гелий, температурно-программируемый режим 60-200 °С). Для разделения СО и СН₄ использовали колонку с молекулярными ситами СаА, для разделения СО₂ и углеводородов С₂– С₄ – колонку с фазой НауеЅер. Содержание водорода определяли по балансу.

Твердые парафины, собранные в приемнике продуктов в оптимальных условиях, анализировали методом имитированной дистилляции по стандарту ASTM D 2887 (проба предварительно растворялась в CS₂), а также растворяли в эфире для анализа методом газо-жидкостной хроматографии (детектор – ПИД, газ-носитель – гелий, капиллярная колонка длиной 50 м, неподвижная фаза DB-Petro, температурно-программируемый режим 50-270 °C).

Вероятность роста углеводородной цепи α рассчитывали из молекулярно-массового распределения Шульца – Флори – Андерсона по уравнению Флори:

$$\mathbf{W}_{n} = (1 - \alpha)^{2} n \alpha^{n-1},$$

где α – вероятность роста цепи, W_n – массовая доля *н*-парафина с числом углеродных атомов n, полученная из хроматограммы.

Микрофотографии были получены методом сканирующей электронной микроскопии на приборе TESCAN VEGA 3 SEM.

Дифрактограммы регистрировали на порошковом дифрактометре Stoe Stadi Р при комнатной температуре, предварительно измельчая гранулы катализатора до порошкообразного состояния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены микрофотографии поверхности торца катализатора 23Co/Al₂O₃-750 (был выбран как наиболее перспективный согласно каталитическим данным) до проведения каталитических испытаний (а) и после проведения синтеза (б). Видно, что свежеприготовленный катализатор отличается развитой пористостью, хорошо заметны транспортные макропоры (рис. 1а). На поверхности катализатора после проведения каталитических испытаний поры не видны, при этом вместо них заметна некая губчатая структура (рис. 1б). Мы предположили, что поры катализатора заполняются твердыми парафинами – продуктами синтеза.



Рис. 1. Электронная микроскопия торца катализатора до синтеза (а) и после синтеза (б) на примере 23Co/Al₂O₃-750 Fig. 1. SEM image of catalyst before synthesis (a) and spent (б) by example of 23Co/Al₂O₃-750

Для того, чтобы подтвердить сделанное предположение, была дополнительно исследована внутренняя поверхность гранулы катализатора 23Co/Al₂O₃-750, выгруженного из реактора после каталитических испытаний. Для этого был сделан слом вдоль оси гранулы катализатора, микрофотография приведена на рис. 2. Действительно, становится очевидно, что поры катализатора после синтеза чем-то заполнены, предположительно, твердыми парафинами. Сделанное предположение очень хорошо подтверждается данными работы [26], в которой авторы наблюдали такую же губчатую структуру кристаллов воска.



Рис. 2. Электронная микроскопия продольного слома катализатора 23Co/Al₂O₃-750 после синтеза

Fig. 2. SEM image of 23Co/Al₂O₃-750 spent catalyst lateral break

Типичные дифрактограммы порошка катализатора до и после проведения каталитических испытаний на примере образца 23Co/Al₂O₃-750 приведены на рис. 3. Свежеприготовленный катализатор содержит фазы Со₃О₄ и Al₂O₃, а после проведения каталитических испытаний - металлический Со и Al₂O₃. Кроме того, в области 20-25 град. заметны хорошо охарактеризованные острые пики, расшифровка которых вызвала некоторые затруднения. Было сделано предположение, что это рефлексы, соответствующие твердым парафинам, образовавшимся во время проведения синтеза. Для того, чтобы подтвердить или опровергнуть выдвинутое предположение, было решено снять дифрактограмму восков, полученных во время проведения каталитических испытаний. Очевидно, что рефлексы полностью воспроизводятся. Интересно отметить, что в присутствии катализаторов на основе оксида алюминия с развитой системой мезои макропор образуются воски, характеризующиеся высокой степенью кристалличности.

Все катализаторы были активны в СФТ, причем активность и селективность были стабильны в течение 100 ч эксплуатации. В табл. 2 приведены основные показатели синтеза в условиях, подобранных таким образом, чтобы обеспечить конверсию СО около 40%, поскольку она считается оптимальной для производства высокомолекулярных углеводородов. Наибольший выход и селективность образования углеводородов С₅₊ были получены в присутствии катализатора, содержащего 23% Со, на основе оксида алюминия, прокаленного при 750 °C, в синтезе при 1 МПа – 76 г/м³ и 86% соответственно. А наименьшие показатели характеризовали катализатор 20Co/Al₂O₃, которые при 1 МПа составляли 66 г/м³ и 83% соответственно. Повышение давления синтеза до 3 МПа при 250 ч⁻¹ привело к снижению и выхода, и селективности образования углеводородов С5+ в присутствии всех катализаторов. Причем преимущество по этим показателям перешло к катализатору 20Co/Al₂O₃-750. Таким образом, по каталитическим характеристикам наиболее перспективными являются 20Co/Al₂O₃-750 и 23Co/Al₂O₃-750.



Рис. 3. Типичные дифрактограммы порошков катализатора до синтеза (1) и после синтеза (2) на примере 23Co/Al₂O₃-750 и дифрактограмма восков, образовавшихся в синтезе (3)

Fig. 3. Typical XRD patterns of catalyst powders before synthesis (1) and spent (2) by example of 23Co/Al₂O₃-750 and XRD pattern for synthesized waxes (3)

			Таблица 2		
Основные каталитические показатели СФТ					
Table 2. Main FTS catalytic characteristics					
бразец/условия синтеза	Ксо, %	S _{C5+} , %	В _{С5+} , г/м ³		

Образец/условия синтеза	Ксо, %	S _{C5+} , %	B _{C5+} , г/м ³
20Co/Al ₂ O ₃			
1 MПа, 250 ч ⁻¹	40	83	66
2 MПa, 250 ч ⁻¹	38	81	61
3 MПа, 250 ч ⁻¹	36	79	56
20Co/CoAl ₂ O ₄			
1 МПа, 250 ч ⁻¹	41	84	69
2 МПа, 250 ч ⁻¹	40	83	67
3 MПа, 250 ч ⁻¹	38	81	61
20Co/Al ₂ O ₃ -750			
1 МПа, 250 ч ⁻¹	45	84	77
2 МПа, 250 ч ⁻¹	40	83	68
3 MПа, 250 ч ⁻¹	40	80	68
23Co/Al ₂ O ₃ -750			
1 MПа, 250 ч ⁻¹	44	86	76
2 МПа, 250 ч ⁻¹	42	82	72
3 MПа, 250 ч ⁻¹	39	78	64

Продукты синтеза представляли собой «свечки» – твердые бело-желтоватые цилиндры, состоящие из углеводородов С5+. Помимо них, в приемнике продукта находилось некоторое количество воды (основного побочного продукта СФТ). Полученные воски были проанализированы двумя методами – методом имитированной дистилляции (SimDist) по стандарту ASTM D 2887 и хроматографически, результаты приведены в табл. 3. Вероятность роста цепи для углеводородов С₈-С₁₅ (показатель асв-с15 (хромат.)), рассчитанная по результатам хроматографического анализа позволяет оценить молекулярно-массовое распределение более легких углеводородов. Показатель $\alpha_{C35-C50}$ (SimDist) позволяет оценить вероятность роста цепи для углеводородов С₃₅-С₅₀, полученную из результатов имитированной дистилляции. Теоретическое содержание углеводородов С35+ рассчитывали по вероятности роста цепи, определенной хроматографически.

Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что содержание *н*-парафинов в углеводородах С₅₊, полученных при 1 МПа, составляло 89-92 мас.%, причем наименьшее их количество было получено в присутствии 23Co/Al₂O₃-750. Повышение давления во всех случаях приводило к снижению выхода этих продуктов до 75-82 мас.% в синтезе при 3 МПа. Наибольшее количество н-парафинов во всем диапазоне давлений образовывалось в присутствии катализатора на основе исходного оксида алюминия, который не подвергался никаким обработкам.

Вероятность роста углеводородной цепи увеличивалась с повышением давления синтеза в присутствии большинства катализаторов (табл. 3), причем наибольший показатель (0,95-0,96) был получен в присутствии катализаторов на основе прокаленного при 750 °C Al₂O₃.

Доля углеводородов С₃₅₊ в продуктах синтеза также увеличивалась при повышении давления в присутствии всех катализаторов (табл. 3). При этом наибольшее их количество (32-34 мас.%) образовывалось при 3 МПа в присутствии катализаторов на основе Al₂O₃, прокаленного при 750 °C и не содержащего шпинель. Интересно отметить, что в присутствии катализатора на основе шпинели вероятность роста цепи и содержание углеводородов С₃₅₊ мало зависело от давления синтеза.

Таким образом, катализаторы 20Co/Al₂O₃-750 и 23Co/Al₂O₃-750 являются наиболее перспективными и по составу углеводородов С5+: в их присутствии образуются углеводороды С5+ с вероятностью роста цепи 0,95-0,96, содержащие 32-34 мас.%

углеводородов С₃₅₊. Причем для этого достаточно давления 3 МПа, что значительно ниже необходи-

мого для получения восков с такими же свойствами в присутствии катализатора, описанного в [27].

Таблица З

Table 5. Composition of synthesized waxes							
Образец/условия	Состав углеводородов С5+, % мас.		Вероятность роста цепи				
синтеза	н-алканы	С35+ теорет.	α _{C8-C15} (хромат.)	$\alpha_{C35-C50}$ (SimDist)			
20Co/Al ₂ O ₃							
1 МПа, 250 ч ⁻¹	92	5	0,87	0,93			
2 МПа, 250 ч ⁻¹	90	3	0,86	0,93			
3 MПа, 250 ч ⁻¹	82	15	0,91	0,91			
20Co/CoAl ₂ O ₄							
1 МПа, 250 ч ⁻¹	92	11	0,90	0,91			
2 МПа, 250 ч ⁻¹	87	9	0,89	0,93			
3 MПа, 250 ч ⁻¹	78	11	0,90	0,92			
20Co/Al ₂ O ₃ -750							
1 МПа, 250 ч ⁻¹	91	3	0,86	0,92			
2 МПа, 250 ч ⁻¹	87	24	0,93	0,92			
3 МПа, 250 ч ⁻¹	80	34	0,96	0,92			
23Co/Al ₂ O ₃ -750							
1 МПа, 250 ч ⁻¹	89	24	0,93	0,94			
2 MПа, 250 ч ⁻¹	82	28	0,94	0,92			
3 MПа, 250 ч ⁻¹	75	32	0,95	0,92			

Состав образующихся восков Table 3. Composition of synthesized waxes

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований было показано, что получение высокомолекулярных углеводородов синтезом Фишера - Тропша возможно в реакторе со стационарным слоем катализатора в достаточно мягких условиях синтеза: 170 °С и 3 МПа. Полученные в присутствии наиболее перспективных для дальнейшей доработки катализаторов 20Co/Al₂O₃-750 и 23Co/Al₂O₃-750 углеводороды С5+ характеризуются высокой степенью кристалличности, обеспечивают вероятность роста цепи 0,95-0,96, состоят преимущественно из линейных алканов (75-80%) и содержат до 34 мас.% углеводородов С₃₅₊. Достигнутые показатели обеспечиваются использованием в качестве носителя нового гранулированного оксида алюминия, отличающегося наличием хорошо развитой системы мезо- и макропор.

Показано, что введение шпинели CoAl₂O₄ в состав катализатора не привело к заметному улучшению каталитических свойств, в то время как предварительное прокаливание исходного оксида алюминия при 750 °C благоприятно сказалось на активности катализатора на его основе в СФТ.

Кроме того, при помощи электронной микроскопии показано, что внешняя и внутренняя поверхность катализатора во время проведения каталитических испытаний заполняются твердыми парафинами – продуктами синтеза, однако это не приводит к его деактивации.

Таким образом, примененный нами оксид алюминия позволяет создать достойную альтернативу приведенным в литературе катализаторам синтеза Фишера – Тропша для получения высокомолекулярных углеводородов и, в частности, позволяет обеспечить высокую вероятность роста цепи (0,95-0,96) в более мягких условиях синтеза.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Экспериментальная работа выполнена при инструментальной поддержке Центра коллективного пользования "Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов" Государственного научного центра Российской Федерации «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Авторы выражают благодарность ООО «ИНФРА» в лице С.Г. Синичкиной и А.В. Панферова.

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

The work was performed using the Shared Research Facilities 'Research of Nanostructured, Carbon and Superhard Materials' of Federal State Budgetary Institution "Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials" of National Research Centre "Kurchatov Institute".

The authors gratefully acknowledge INFRA LLC, represented by S.G. Sinichkina and A.V. Panferov.

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

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

- Pleyer O., Straka P., Vrtiška D., Hájek J., Černý R. // Paliva. 2020. V. 12. N 2. P. 26–33. DOI: 10.35933/paliva.2020.02.01.
- Dong J., Tang Y., Nzihou A., Chi Y., Weiss-Hortala E., Ni M., Zhou Z. // J. Clean. Prod. 2018. V. 203. P. 287–300. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.08.139.
- 3. **Ouedraogo A.S., Frazier R.S., Kumar A.** // *Energies*. 2021. V. 14. N 21. P. 7032. DOI: 10.3390/en14217032.
- Bachmann M., Völker S., Kleinekorte J., Bardow A. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2023. V. 11. P. 5356–5366. DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c05390.
- Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Мордкович В.З. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 10. С. 88–98. Sineva L.V., Asalieva E.Yu., Gryaznov K.O., Mordkovich V.Z. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N 10. P. 88–98 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.7y.
- Maitlis P.M., de Klerk A. Greener Fischer–Tropsch processes for fuels and feedstock. Weinheim, Germany: Wiley– VCH. 2013. 372 p. DOI: 10.1002/9783527656837.
- Apolinar-Hernández J.E., Bertoli S.L., Riella H.G., Soares C., Padoin N. // Energy Fuels. 2023. V. 38. N 1. P. 1–28. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.3c02287.
- Асалиева Е.Ю., Синева Л.В., Мордкович В.З. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 44–51. Asalieva E.Yu., Sineva L.V., Mordkovich V.Z. // Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2023. V. 66. N 10. P. 44–51 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.12y.
- 9. Ganjkhanlou Y., Boymans E., Vreugdenhil B. // Fuels. 2025. V. 6. P. 24. DOI: 10.3390/fuels6020024.
- Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю. // Катализ в промышл. 2015. Т. 15. Вып. 5. С. 23–45. Mordkovich V., Sineva L., Kulchakovskaya E., Asalieva E. // Kataliz Promyshl. 2015. V. 15. N 5. P. 23–45 (in Russian). DOI: 10.18412/1816-0387-2015-5-23-45.
- 11. Sharma P. // Tribology Lubr. Technol. 2024. V. 80. N 1. P. 22–24.

- Moodley D., Potgieter J., Moodley P., Crous R., van Helden P., van Zyl L., Cunningham R., Gauché J., Visagie K., Botha T., Claeys M., van Steen E. // Catal. Today. 2025. V. 454. P. 115282. DOI: 10.1016/j.cattod.2025.115282.
- Robertson D., van Reenen A., Duveskog H. // Int. J. Adhes. Adhes. 2020. V. 99. P. 102559. DOI: 10.1016/ j.ijadhadh.2020.102559.
- Bekker M., Robertson D., Duveskog H., van Reenen A. // ACS Omega. 2022. V. 7. N 26. P. 22199–22209. DOI: 10.1021/acsomega.2c00392.
- Bekker M., Louw N. R., van Rensburg V.J.J., Potgieter J. // Int. J. Cosmet. Sci. 2013. V. 35. N 1. P. 99–104. DOI: 10.1111/ics.12011.
- Mhlabeni T., Ramjee S., López J., Díaz-Díaz A.-M., Artiaga R., Focke W. // Macromol. Mater. Eng. 2024. V. 309. P. 2300125. DOI: 10.1002/mame.202300125.
- Zhu X., Lu X., Liu X., Hildebrandt D., Glasser D. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 10682–10688. DOI: 10.1021/ie1004527.
- Gholami Z., Tišler Z., Rubáš V. // Catal. Rev. 2021. V. 63. P. 512–595. DOI: 10.1080/01614940.2020.1762367.
- Vogel A.P., Nel H.G., Stadler J.A., Jordi R.G., Breman B.B. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 1768–1774. DOI: 10.1021/ie402444f.
- Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. // Кинетика и Катализ. 2024. Т. 65. Вып. 6. С. 595–608. Sineva L.V., Asalieva E.Yu., Mordkovich V.Z. // Kinetika Kataliz. 2024. V. 65. N 6. P. 595–608 (in Russian). DOI: 10.31857/S0453881124060016.
- Li C., Wong L., Tang L., Scarlett N.V.Y., Chiang K., Patel J., Burke N., Sage V. // Appl. Catal. A: Gen. 2017. V. 537. P. 1–11. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.02.022.
- 22. Wolf M., Fischer N., Claeys M. // Nat. Catal. 2020. V. 3. P. 962–965. DOI: 10.1038/s41929-020-00534-5.
- Fratalocchi L., Visconti C.G., Lietti L. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 595. P. 117514. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117514.
- Liu Y., Jia L., Hou B., Sun D., Li D. // Appl. Catal. A: Gen. 2017. V. 530. P. 30–36. DOI: 10.1016/j.apcata.2016.11.014.
- Wang J., Wang J., Huang X., Chen C., Ma Z., Jia L., Hou B., Li D. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. N 29. P. 13122–13132. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.093.
- Jafari Ansaroudi H.R., Vafaie-Sefti M., Masoudi Sh., Behbahani T.J., Jafari H. // Pet. Sci. Technol. 2013. V. 31. N. 6. P. 643–651. DOI: 10.1080/10916466.2011.632800.
- Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Митченко С.А., Зубков И.Н. // Нефтехимия. 2018. Т. 58.
 Вып. 1. С. 80–89. DOI: 10.7868/S0028242118010112. Savosť yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Mitchenko S.A., Zubkov I.N. // Petr. Chem. 2018. V. 58. N 1. P. 76–84. DOI: 10.1134/S0965544118010139.

Поступила в редакцию 06.05.2025 Принята к опубликованию 26.05.2025

Received 06.05.2025 Accepted 26.05.2025