

## ОТ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ ДО СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2025 г. К. Б. Рудяк<sup>1,\*</sup>, А. В. Кулик<sup>1</sup>, М. Н. Михайлов<sup>1</sup>, Е. В. Королев<sup>1</sup>,  
Е. В. Николаева<sup>1</sup>, Д. А. Григорьев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО «РН-ЦИР», г. Москва, 119333 Россия

<sup>2</sup>Technology Bridge for Research and Development QSTP–LLC, Qatar, Doha, PO Box 210008

\*E-mail: RudyakKB@rdc.rosneft.ru

Поступила в редакцию 03.09.2025 г.

После доработки 20.10.2025 г.

Принята к публикации 21.10.2025 г.

В статье представлена история развития представлений о синтезе углеводородов методом Фишера–Тропша, продемонстрирована цикличность исследований, проводимых в данной области, и воздействие внутренних (разработка новых аналитических методов) и внешних (стратегическая необходимость, поиск альтернатив нефти) факторов на интенсивность и направление этих исследований.

**Ключевые слова:** синтез Фишера–Тропша, газификация угля, история развития синтеза углеводородов

**DOI:** 10.7868/S3034562625060015

Наличие большого количества отдаленных газовых и нефтяных месторождений с существенным газовым фактором, а также дороговизна инфраструктуры для транспортировки газа заставляют искать пути квалифицированной переработки природного и попутного газа в синтетическую нефть, а также дизельное топливо и углеводородные основы буровых растворов.

Среди процессов получения синтетических жидких углеводородов из попутного газа наиболее перспективным представляется способ Фишера–Тропша, проходящий через стадию получения смеси CO и H<sub>2</sub> (синтез–газ). Необходимо отметить, что способ Фишера–Тропша позволяет использовать в качестве сырья кроме попутного и природного газа также уголь, горючие сланцы, биомассу, мусор и др. Важным преимуществом получаемых жидких углеводородов являются их высокие экологические характеристики — отсутствие серо- и азотсодержащих соединений, ароматических углеводородов.

В промышленности получение углеводородов из синтез–газа производят с использованием железо- и кобальтсодержащих катализаторов.

Последние предпочтительны ввиду большей активности, стабильности эксплуатации, высокой селективности в отношении образования высокомолекулярных углеводородов и линейных алканов — компонентов моторных топлив.

Разработка эффективных катализаторов синтеза Фишера–Тропша, начавшаяся в 20-х гг. прошлого века, продолжается и в настоящее время. Поэтому изучение исторических аспектов возникновения и развития научных исследований синтеза углеводородов является актуальным с позиции обобщения и систематизации достигнутых результатов, выяснения вклада отечественных ученых в усовершенствование катализаторов и процесса синтеза Фишера–Тропша и решения ряда практических задач, встающих перед промышленностью синтетических углеводородов.

### Зарождение синтеза углеводородов из продуктов газификации угля

Вторая половина 19 в. стала эпохой промышленного подъема в Западной Европе, Северной Америке и России, выдвинув на первый план

энергетический фактор. Нефть и нефтепродукты стали важным объектом экономической жизни.

Рост производства и внедрение сложных механизмов ставили перед промышленниками задачу снижения трения за счет более эффективной смазки, а также вопрос о выработке таких смазок. Смазки, состоящие из животных и растительных жиров, уже не годились. Кроме того, совершенствование производственного оборудования и развитие технологий требовали если не непрерывного, то, по крайней мере, посменного производственного цикла работ, что создавало потребность в более совершенном искусственном освещении.

Одним из основных вопросов, стоявших перед промышленностью того времени, было решение проблемы сразу двух составляющих процесса производства — технологической и организационной (поиска эффективных смазочных материалов и организации искусственного освещения). Это послужило толчком для поиска эффективного решения с помощью нового энергетического ресурса — нефти. Именно из нефти при ее переработке и были получены смазочные масла различных типов и осветительный керосин с высокой температурой воспламенения.

В 1853 г. после изобретения безопасной керосиновой лампы спрос на керосин резко увеличился, что стимулировало переход к промышленной переработке нефти [1]. Это событие совпало с началом систематических попыток добычи нефти: в 1833 г. на Кубани были устроены первые нефтяные колодцы, в 1848 г. начались промышленные разработки на Апшеронском полуострове (Азербайджан), а в 1859 г.— в США [2].

Таким образом, с 60-х гг. 19 в. началось бурное развитие промышленной нефтедобычи в США и России, а также переработка получаемой нефти в нефтепродукты.

В 1886 г. немецкий инженер Карл Бенц предложил первый прообраз современного автомобиля. Готлиб Даймлер в том же году впервые запустил в производство функциональный автомобильный двигатель, работающий на жидком топливе. В 1890 г. Рудольф Дизель представил двигатель, способный работать на более высококипящих нефтепродуктах, считавшихся в то время побочными. В 1896 г. Генри Форд выпустил первый автомобиль с четырехтактным

двигателем, а в 1908 г., применив конвейерный метод сборки, начал эпоху доступных автомобилей. С этого времени нефть рассматривалась как сырье для производства бензина, а спрос на нее значительно увеличился.

С начала промышленной добычи нефти разрабатывались теории ее происхождения. Наряду с органической (сапропелевой) теорией Г. Потонье (образование нефти из остатков живых организмов и растений) большую популярность имела abiогенная теория происхождения нефти, согласно которой углеводороды образовывались глубоко под землей в результате чисто химического процесса из неорганических соединений. В 1866 г. М. Бертло высказал предположение о том, что нефть образуется в недрах Земли при воздействии углекислоты на щелочные металлы.

Десять лет спустя, 15 октября 1876 г., на заседании Русского химического общества выступил с докладом Д. И. Менделеев [3]. Сопоставив среднюю плотность земного шара с плотностью минеральных веществ земной коры, он высказал предположение, что внутри Земли находится железо в соединении с углеродом, весьма распространенным в природе. А если на углеродистое железо при высокой температуре действовали пары воды, то, как показали лабораторные опыты, образовывались смеси углеводородов, напоминающих нефть, и оксиды железа. Образовавшиеся пары нефти поднимались в вышележащие слои, в которых частично конденсировались в жидкую нефть, а частично оставались в виде газов. Дальнейшее развитие abiогенная теория получила в работах Г. П. Михайловского [4].

Таким образом, к началу 20 в. уже рассматривалась возможность образования нефти из неорганических веществ под воздействием высоких температур и давлений в недрах земли в присутствии соединений железа, вероятно, выступающих в качестве катализатора процесса.

Параллельно с развитием техники и представлений о происхождении нефти шло развитие химической науки и науки о катализе и катализаторах. Во второй половине 19 в. российские ученые предприняли шаги для объяснения механизма каталитических процессов. Н. Н. Любавин в учебнике физической химии [5] подробно останавливается на свойствах поверхности твердого тела. Выводы о роли поверхности катализатора, его неоднородности в отношении каталитиче-

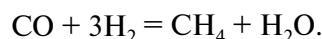
ской активности в различных реакциях встречались и в работе Д. П. Коновалова «Роль контактных действий в явлениях диссоциации» [6], где он высказал мнение о возможности существования у одного и того же тела поверхностей с различной активностью, зависящей от условий приготовления, формы и состояния поверхности катализатора. Д. И. Менделеев считал, что определяющим в катализе является не образование промежуточных химических соединений, а деформация («пертурбация») молекул реагирующей молекулы, соприкасающейся с поверхностью катализатора [7].

На развитие исследований в области катализа в конце 19 в. значительное влияние оказал В. Оствальд, впервые предложивший суть механизма действия катализаторов. В статье «Автокатализ» (1891) [8] он предположил, что катализитическая реакция идет в присутствии определенных веществ, которые не идентифицируются в продуктах реакции. Катализатор меняет энергию активации химического процесса благодаря появлению промежуточных реакций (происходящих через образование промежуточных продуктов).

На рубеже 19 и 20 вв. катализаторы стали предметом самостоятельного научного исследования. Наибольшие успехи в это время были достигнуты в области гетерогенно-катализитического синтеза. Новые методы синтеза отличались характерным, несвойственным классической органической химии применением высоких температур и давлений. Новую страницу в истории гетерогенного катализа открыл П. Сабатье [9], приступивший к систематическим исследованиям органических реакций на твердых катализаторах.

В 1897 г. П. Сабатье начал изучение парофазной гидрогенизации ненасыщенных соединений над никелем. В 1901 г. он распространил гидрогенизационный катализ на ароматические углеводороды и далее на кислород- и азотсодержащие органические соединения [10, 11]. Преимущества гетерогенного катализа П. Сабатье показал уже в 1901–1902 гг., применив в качестве катализатора гидрогенизационных процессов свежевосстановленный никель. Через год эти исследования привели к открытию классического синтеза метана из монооксида углерода и водорода в присутствии никелевых катализаторов. П. Сабатье и Дж. Сандеран обнаружили [1], что

оксид углерода и водород взаимодействуют при температурах 180–250°C по уравнению:



К сожалению, им не удалось обнаружить возможность синтеза высокомолекулярных углеводородов из оксида углерода и водорода несмотря на то, что в 1902 г. для конверсии оксида углерода и водорода на никелевых катализаторах они использовали те же температуры (180°C и выше) и атмосферное давление, что затем, в 1925–1928 гг., применяли Ф. Фишер и Г. Тропш. Вероятно, в данном случае решающую роль сыграли состав и метод приготовления катализатора. В своих экспериментах П. Сабатье [9] использовал никелевые катализаторы, полученные восстановлением оксида никеля при температуре 700°C, который обладал высокой гидрирующей активностью, но не подходил для образования углерод–углеродных связей, необходимых для синтеза высших углеводородов.

Возможность получения синтетического углеводорода с числом углеродных атомов более одного — этилена — показана в 1908 г. российским химиком-технологом Е. И. Орловым, специалистом в области органической и минеральной технологии силикатов [13]. Ему впервые в мире удалось синтезировать этилен из монооксида углерода и водорода на никель–палладиевом контакте, нанесенном на кокс. Значимость этой реакции для промышленности синтетического жидкого горючего и приоритет русского ученого рассматривались в статье Б. В. Ерофеева [14], согласно которой в 1922 г. Ф. Фишер повторил опыты Е. И. Орлова. Б. В. Ерофеев заключал: «честь открытия синтеза высших углеводородов из оксида углерода и водорода принадлежит Е. И. Орлову».

В 1900 г. В. Н. Ипатьев [15] впервые применил высокие давления для катализитических реакций. Сконструированная им в 1904 г. «бомба Ипатьева» стала прообразом применяемых в химической практике реакторов и автоклавов нового типа. А в 1911 г. В. Н. Ипатьев положил начало использованию многокомпонентных катализаторов, что также расширило возможности управления реакциями.

К началу Первой мировой войны автопарки Германии, Франции и Италии насчитывали многие тысячи грузовиков. Росту спроса на синтети-

ческое топливо также способствовало переоборудование двигателей морских кораблей с угля на нефть, начавшееся с 1914 г. В то же время развитие науки уже находилось на грани создания процесса получения синтетических углеводородов, что в условиях обостряющейся политической обстановки привело к созданию и развитию технологий получения синтетической нефти.

Первый патент на метод производства углеводородов и кислородсодержащих органических соединений при высоких давлениях (100 атм и выше) на кобальтовых катализаторах был выдан в 1913 г. фирме BASF [16]. В качестве катализаторов фирмой BASF предлагались разнообразные металлы: никель, кобальт, железо, марганец, хром, титан, осмий, церий, молибден, цинк, палладий. В формуле изобретения, представленной в патенте BASF от 1913 г., существуют некоторые противоречия: в примерах патента отсутствуют данные о производительности, селективности или количестве полученных углеводородов. Позже было установлено, что в основу этой работы легли термодинамические расчеты [17], а не реальные эксперименты. Однако этот патент сыграл значительную роль в промышленной реализации процесса синтеза углеводородов.

В 1913 г. в Германии (г. Мюльхайм) был создан Угольный институт Кайзера Вильгельма, основной задачей которого было разработать альтернативу нефтяному жидкому топливу. Одним из путей реализации подобной задачи оказалась гидрогенизация («бергенизация») угля при высоких давлениях, которой занимался Ф. Бергиус. Он измельчал и растворял уголь, содержащий не более 85 мас.% углерода, в тяжелой нефти для образования пасты; полученная масса взаимодействовала с водородом при высоких давлениях (200 атм и выше) и высоких температурах (400°C) с образованием углеводородной жидкости. В то же время Ф. Фишер, являвшийся директором института Кайзера Вильгельма, изучив патент BASF, совместно с Г. Тропшем, начал изучать каталитическое восстановлениеmonoоксида углерода при различных температурах и давлениях в условиях избытка водорода. При составе газа  $H_2 : CO = 2 : 1$  (смесь называли «синтез-газ») реакция диспропорционирования CO ( $2CO \rightarrow CO_2 + C$ ) не протекала и это позволило избавиться от отложения углерода.

В 1923 г. Ф. Фишер и Г. Тропш продемонстрировали, что при высоких температурах и давле-

ниях (400–450°C и 100–150 атм) в присутствии щелочно-железного катализатора (вместо оксидного) происходило образование смеси кислородсодержащих органических соединений, таких как высшие спирты, альдегиды, кетоны, жирные кислоты. Эту жидкость называли «синтол». Однако в результате реакции углеводороды не образовывались [18, 19]. Дополнительные исследования в 1925–1926 гг. установили, что применение катализатора  $Co-Cr_2O_3$  [20] и температур 250–300°C при атмосферном давлении позволяло полностью избежать образования кислородсодержащих продуктов; были получены только углеводородные газы и жидкие углеводороды с температурными пределами кипения 60–185°C [21, 22].

Таким образом, Ф. Фишер и Г. Тропш были первыми, кто синтезировал высшие углеводороды из оксида углерода и водорода в заметных количествах в присутствии кобальтового катализатора. Изобретение не было случайным, а научная мысль постепенно подходила к возможности реализации синтеза углеводородов, схожих с нефтью, из неорганического сырья. Реализация подобного процесса была продиктована множеством предпосылок, которые можно разделить на производственные, научные и стратегические (рис. 1).

В подготовке научной базы для создания процесса получения синтетических углеводородов из неорганического сырья выделяются исследования российских ученых: неорганическая теория происхождения нефти Д. И. Менделеева, первое образование C–C-связи при гидрировании оксида углерода Е. И. Орловым и работы В. Н. Ипатьева по использованию высоких давлений для химических процессов.

### История исследования газификации угля для синтеза Фишера–Тропша

Газификация угля, ранее рассматриваемая многими как неэкологичная технология, за последние десятилетия успела продемонстрировать свою универсальность и эффективность в переработке отходов и возобновляемого сырья. В 2016 г. в мире насчитывалось в общей сложности 863 газогенератора с производством синтез-газа, эквивалентного 154 ГВт тепловой энергии. Уголь является преобладающим сырьем газификации. Из биомассы получают небольшое количество синтез-газа из-за проблем с логистикой и ограниченных объемов сырья [23, 24].

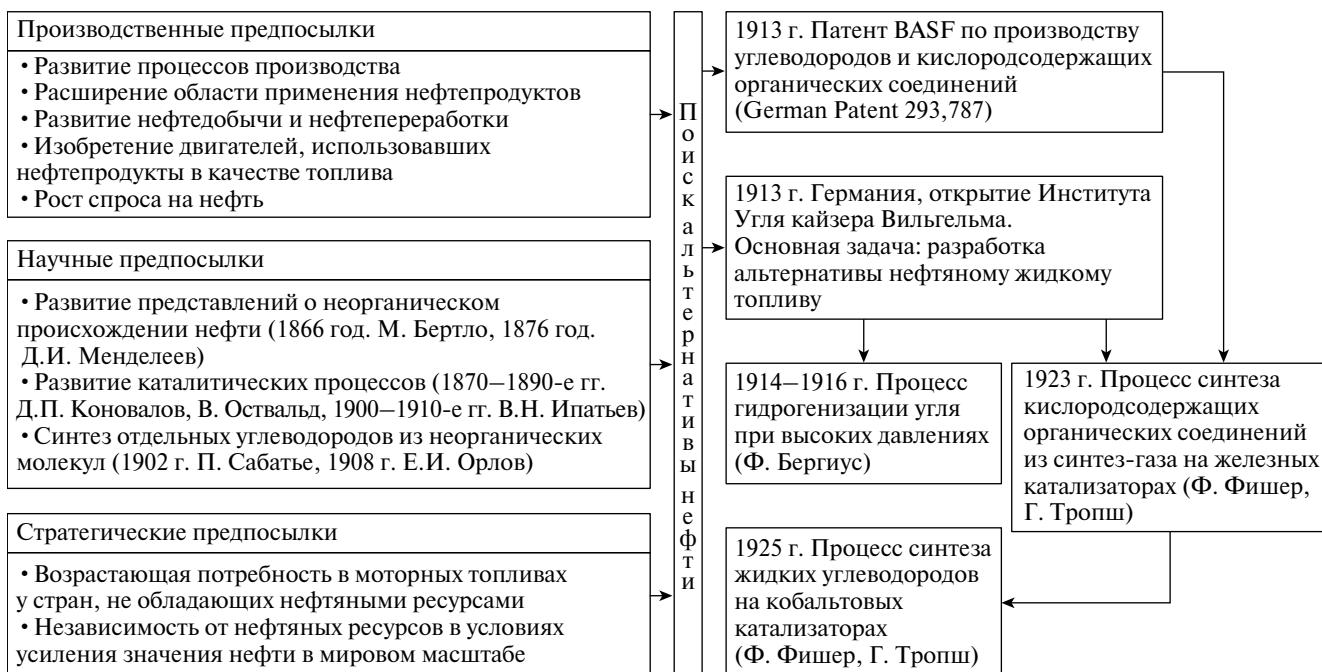


Рис. 1. Предпосылки открытия процесса синтеза углеводородов из монооксида углерода и водорода.

В 1915 г. по технологии Ф. Бергиуса был построен завод гидрогенизации угля в Рейнау (Мангейм). Но после окончания Первой мировой войны актуальность получения моторного топлива из угля уменьшилась, реализация проекта Бергиуса затянулась, и в 1925 г. он продал свои патенты фирме BASF. Работы Бергиуса продолжил Карл Бош и в 1928 г. в г. Лойна был построен завод по производству масел гидрогенизацией угля, где при получении углеводородов «по Бергиусу» исходным сырьем являлся бурый уголь. В компании «Акционерное общество

по оживлению и облагораживанию каменного угля» в 1927–1934 гг. был разработан промышленный процесс совместной газификации, где сырьем являлся битуминозный уголь [25].

Во время Второй мировой войны гитлеровская Германия, отрезанная от поставок нефти, производила синтетическую нефть как гидрированием по Бергиусу, так и методом Фишера–Тропша [26]. Список немецких заводов синтеза Фишера–Тропша по состоянию на 1944 г. представлен в табл. 1 [27].

Таблица 1. Список немецких заводов синтеза Фишера–Тропша на 1944 г.

Завод	Расположение	Сыре	Мощность (1944, тыс. т/год)	Продукция	Начало выпуска
Ruhrbenzin	Оберхаузен-Хольтен (Рур)	Битуминозный уголь	62,2	Бензин и масла	1937
Rheinpreussen	Хомберг/Нидеррайн (совр. Дуйсбург)	Битуминозный уголь	19,7	Бензин, дизтопливо, воски и масла	1936
Viktor (Wintershall)	Кастроп-Рауксель (Рур)	Битуминозный уголь	40,38	Бензин и дизтопливо	1936
Brabag	Руланд-Шварцхайде (Дрезден)	Бурый уголь (лигнит)	158,5	Бензин и дизтопливо	1937
Wintershall	Луккендорф-Мюхельн (Лейпциг)	Бурый уголь (лигнит)	29,32	Бензин и дизтопливо	1938
Krupp	Ванне-Айкель (Рур)	—	39,8	Бензин и дизтопливо	1938
Essener Benzin	совр. Бергкмен (Рур)	Битуминозный уголь	86,58	Бензин и дизтопливо	1939
Hoesch	Дортмунд (Рур)	Битуминозный уголь	51,0	Бензин и дизтопливо	1939
Schaffgotsch Benzin	Здзешовице (совр. Польша)	Бурый уголь (лигнит)	39,2	Бензин и дизтопливо	1941

Всего было построено 9 заводов синтеза Фишера–Тропша и 12 заводов гидрирования угля, которые так и не решили полностью проблемы гитлеровской Германии с жидким топливом. Бюрократическая неразбериха, нехватка материалов, а затем бомбардировки союзников ограничили их эффективность.

После окончания Второй мировой войны основное развитие процесс Фишера–Тропша получил в Южно-Африканской Республике (ЮАР) на фирме Sasol. В 1955 г. был построен завод «Сасол-1» в Сасолбурге мощностью 240–340 тыс. т/год синтетического жидкого топлива (СЖУ) на основе газификации бурого угля, с 2004 г. завод перешел на использование природного газа из Мозамбика.

Рост цен на нефть в 1973 и 1979 гг. и санкции за политику апартеида вынудили ЮАР расширить производство синтетического топлива. Соответственно, в 1980 и 1983 гг. в г. Секунда были построены два завода: «Сасол-2» и «Сасол-3», выпускающие в настоящее время различную химическую продукцию (спирты, кислоты, мономеры, полимеры и проч.). Суммарная мощность двух заводов оценивается в 5,3–6,6 млн т/год [28]. Заводы Sasol производят 3,2 млн м<sup>3</sup> синтез-газа в час, в т.ч. на 80 установленных газификаторах Mark IV и Mark V, ежегодно газифицируя 30 млн т угля [24].

Процесс газификации угля в неподвижном слое с твердым шлакоудалением Sasol-Lurgi (FBDB, Fixed Bed Dry Bottom), разработанный фирмой Lurgi еще в 1930-х гг., позволяет получать из низкокачественного твердого углеродистого сырья (например, угля) синтез-газ нужного состава. Процесс Lurgi FBDB подходит для больших мощностей по синтез-газу, универсален по твердому угольному сырью, позволяет газифицировать сырье низкого качества, универсален по получаемому синтез-газу [24]. Уголь газифицируется при давлении 30 бар паром и кислородом с получением газа для различных применений.

На предприятиях «Сасол-1» и «Сасол-2» в г. Секунда синтез-газ получают из высокозольного угля по технологии Sasol-Lurgi FBDB. Завод «Сасол-1» изначально имел десять газификаторов Mark III с внутренним диаметром 3,66 м, затем в 1966 г. были добавлены еще три. В 1978 г. были введены три газификатора Mark IV, увеличившие мощность на 55%. В 1980 г. были уста-

новлены газификаторы Mark V с приростом мощности на 114%.

Спрос на синтез-газ на заводах Sasol неуклонно рос с годами, что приводило к постоянному увеличению мощности установок. Сегодня в мире эксплуатируется 101 газификатор Sasol-Lurgi: 14 — в США (Mark IV, DGC (Dakota Gas Company, накоплен опыт эксплуатации с 1985 г.), 80 — в ЮАР (Mark IV и V, 40 — на Sasol-2 и 40 — на Sasol-3, накоплен опыт эксплуатации с 1979 г.), 7 — в Китае [29].

После окончания Великой Отечественной войны завод Schaffgotsch-Benzin GmbH, который с 1937 по 1945 г. работал в Верхнесилезском угольном бассейне и занимался производством синтетических топлив и других карбохимических продуктов, был вывезен в г. Новочеркасск (Ростовская область) на комбинат 17, введен в эксплуатацию в 1952 г. и производил различные продукты GTL.

До 1960 г. синтез-газ на заводе производили из донецкого угля, а затем из природного газа. В конце 1990-х гг. производство было прекращено. Заводы гидрирования угля по Бергиусу Poelitz и Blechhammer были вывезены в Салават и Ангарск, где работали некоторое время [30].

### **Исследование синтеза Фишера–Тропша из CO и H<sub>2</sub> в 20–90-х гг. 20 в. в западных странах**

Первая публикация Ф. Фишера и Г. Тропша [31] в 1926 г. о получении жидкых углеводородов в присутствии катализатора Co–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вызвала огромный интерес со стороны ученых. Эта работа содержала большое число сведений, важных для последующего развития процесса синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub>:

— кобальт, железо и никель — наиболее эффективные катализаторы, при этом кобальт является наиболее активным для получения жидких углеводородов;

— промоторы кобальтовых систем — невосстанавливаемые оксиды (например, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) увеличивают конверсию CO за счет снижения спекания активного металла;

— синтез-газ не должен содержать каталитический яд — серу.

**Ф. Фишер и Г. Тропш** обобщили свои исследования в статье 1928 г. [32]: добавка щелочи отравляет кобальтовые катализаторы; наиболее эффективные катализаторы могут быть приготовлены разложением нитратов кобальта и промоторов на пористых носителях. В 1928–1934 гг. **Ф. Фишер и Г. Кох** разработали приготавляемый соосаждением катализатор  $\text{Co}/\text{ThO}_2/\text{кизельгур}$  (100/18/100 вес. частей), который применяли в промышленном масштабе во время Второй мировой войны. Кизельгур в то время был стандартным носителем для катализаторов, но из-за непостоянства его свойств проводили его модификацию, обработку и прокаливание при 600–700°C. Для обеспечения стойкости к спеканию использовался оксид тория.

Для катализатора  $\text{Co}/\text{ThO}_2/\text{кизельгур}$  **Ф. Фишер и Г. Кох** установили [33], что:

- оптимальная температура восстановления катализатора составляла 365°C, выше которой наблюдается спекание активного металла;
- восстановление катализатора следует проводить в течение 5–20 ч;
- увеличение содержания кизельгура в составе катализатора ведет к возрастанию температуры восстановления;
- введение оксида тория увеличивает среднюю молекулярную массу образующихся жидких углеводородов;
- оптимальная температура синтеза составляет 190°C;
- снижение активности связано с адсорбцией высокомолекулярных продуктов на поверхности катализатора и блокированием доступа реагентов к активным центрам.

В 1935 г. **Ф. Фишер** опубликовал данные по селективности кобальтового катализатора [34], обнаружив, что углеводородные продукты представляли собой насыщенные углеводороды с прямой цепью, подходящие для получения дизельного топлива. Было выявлено, что с увеличением срока службы и ростом температуры снижается средняя молекулярная масса продуктов реакции, а увеличение количества тория и невосстановленного кобальта увеличивает селективность по высшим углеводородам. Содерж-

жение олефинов в продуктах реакции снижалось с увеличением молекулярной массы синтезируемых углеводородов, а количество кислородсодержащих продуктов реакции составляло менее 1%.

В 1926–1934 гг. методы анализа катализаторов практически отсутствовали и их свойства определялись на основании данных о составе и методе приготовления. Ученые пытались понять влияние дисперсности металла на свойства катализаторов и механизмы дезактивации, такие как отравление, закоксовывание и спекание [18, 33, 35, 36].

В 1938 г. первая формула катализатора **Фишера–Коха** была модифицирована немецким химиком О. Роеленом введением в его состав оксида магния  $\text{Co}–\text{ThO}_2–\text{MgO}/\text{кизельгур}$  (100/5/8/200 мас. частей) [37], что предположительно улучшило дисперсность кобальта и помогало снизить спекание катализатора. Магний–ториевый промышленный катализатор обладал рядом преимуществ: высокой каталитической активностью, хорошей способностью к восстановлению, стабильностью, наибольшим объемом после пропитки и восстановления, стойкостью к воздействию примесей (меди, кальция, алюминия). В присутствии оксида магния содержание оксида тория могло быть снижено до 5 мас. частей.

Следующим шагом в изменении формулы катализатора стало изменение содержания носителя — кизельгура. Исследования показали, что увеличение его доли продлевает срок службы катализатора, и оптимальным является его содержание в количестве 200 мас. частей на 100 мас. частей кобальта. Формула промышленного катализатора, применявшегося с 1938 г., имела состав  $\text{Co}–\text{ThO}_2–\text{MgO}/\text{кизельгур}$  (100/5/8/200 мас. частей).

Для создания однородной структуры катализатор готовили соосаждением из растворов нитратов кобальта, магния и тория. Условия этого процесса были выбраны с целью создания максимально однородной структуры катализатора. Раствор карбоната натрия добавлялся к раствору нитратов при 100°C в течение 30 с, что гарантировало одновременное достижение уровня пресыщения для каждого металла. Кизельгур вводили в суспендированном виде с эквимолярным количеством аммиачного раствора после завершения соосаждения [38]. Оксид тория, хорошо смешан-

ный с оксидом кобальта, препятствовал кристаллизации металлического кобальта и поддерживал его дисперсность [39]. Разработку и усовершенствование первого кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша, которую осуществили Ф. Фишер, Г. Кох и О. Роэлен, можно рассматривать как ранний пример моделирования состава катализатора [40].

Основополагающим для кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша О. Роэлен считал дисперсность кобальта в катализаторе, влияющую на селективность катализатора, стабильность его работы и восстановляемость активного компонента в катализаторе. Роль кизельгуря как носителя определяли его порозностью и способностью поддерживать ее на постоянном уровне, но кизельгур имел непостоянную структуру, поэтому при изготовлении катализаторов кизельгур прокаливали при температурах 400–700°C [40]. О. Роэлен считал стадию восстановительной активации катализатора ключевой. Эксперименты показали, что наиболее активный катализатор получается при неполном восстановлении кобальта от 40 до 90%. О. Роэлен предположил, что невосстановленный оксид кобальта является промотором и предотвращает сплавление частиц активного металла.

В 1945 г. для анализа кобальтовых катализаторов применялось малое количество методик. Для определения количества кобальта в невосстановленных катализаторах использовали титрование декантируированного раствора соединений кобальта ферроцианидом калия в аммиачном растворе. Торий вносили в катализатор в форме иодата, который растворялся, освобождая иодид-ионы. Образующиеся ионы иода титровали тиосульфатом натрия и определяли количество тория [41]. Активность катализатора в то время связывали с площадью каталитической поверхности и ее доступностью. Эти характеристики определяли различными методами адсорбции газов на катализаторах [42, 43]. Для определения мезо- и микропористости катализатора обычно применяли ртутную порозиметрию при повышенном давлении [44]. Долю металлического кобальта на поверхности оценивали по хемосорбции монооксида углерода при –195°C [45, 46].

В Германии развивались две технологии синтеза Фишера–Тропша на кобальтовых катализаторах — при нормальном (< 0,1 МПа) и среднем (1–2 МПа) давлениях. Немецкие заводы

Фишера–Тропша, построенные в 1935–1938 гг., работали при нормальном давлении. Развитие синтеза Фишера–Тропша при среднем давлении началось в 1937 г. и было опробовано в 1939 г. на заводе Lurgi в г. Хоеш [47]. Дальнейшее развитие СФТ при среднем давлении осуществляли в компании Рурхеми, но в 1944 г. завод Holten Sterkrade был разрушен в результате бомбежки до перевода на среднее давление [48]. В общем, на девяти немецких производственных площадках, направленных на получение синтетической нефти, технология при нормальном давлении была реализована на семи заводах, а синтез Фишера–Тропша при среднем давлении — на четырех [49].

Работы по совершенствованию технологии синтеза Фишера–Тропша продолжались и в течение Второй мировой войны, что среди прочего привело к разработке процесса в псевдоожиженном слое катализатора (сларри-процесс) в 1953 г. [39]. Принципиальная схема немецкого завода СФТ при нормальном давлении представлена на рис. 2.

Из-за высокой чувствительности катализаторов процесса к сере требовалось проведение очистки сырьевого газа, необходимое соотношение  $\text{H}_2 : \text{CO}$ , равное 2 : 1, достигали при помощи реактора конверсии водяного газа.

Габариты реактора синтеза Фишера–Тропша при нормальном давлении составляли 5 м в длину, 2,5 м в ширину и 1,5 м в высоту. Каждый реактор состоял из труб и теплообменных пластин, катализатор загружался в межтрубное пространство между теплообменными пластинами [47, 50]. В трубах циркулировала вода для регулирования температуры. Слой катализатора обычно работал при температуре на 5–8°C выше, чем температура в трубах, температуру реактора контролировали с точностью до 1°C в температурном диапазоне 170–200°C. Давление синтез-газа в реакторе составляло около 30 кПа. Для достижения приемлемой конверсии синтез-газа использовали серию из двух-трех реакторов. Срок службы катализатора составлял 4–6 месяцев, но из-за дезактивации восками каждые 700 ч работы требовалась регенерация (промывка керосином для извлечения «катализаторного воска»). Продукты разделяли охлаждением в конденсаторах с последующей абсорбцией газообразных углеводородов активированным углем и их десорбцией паром. Десорбированные углеводоро-

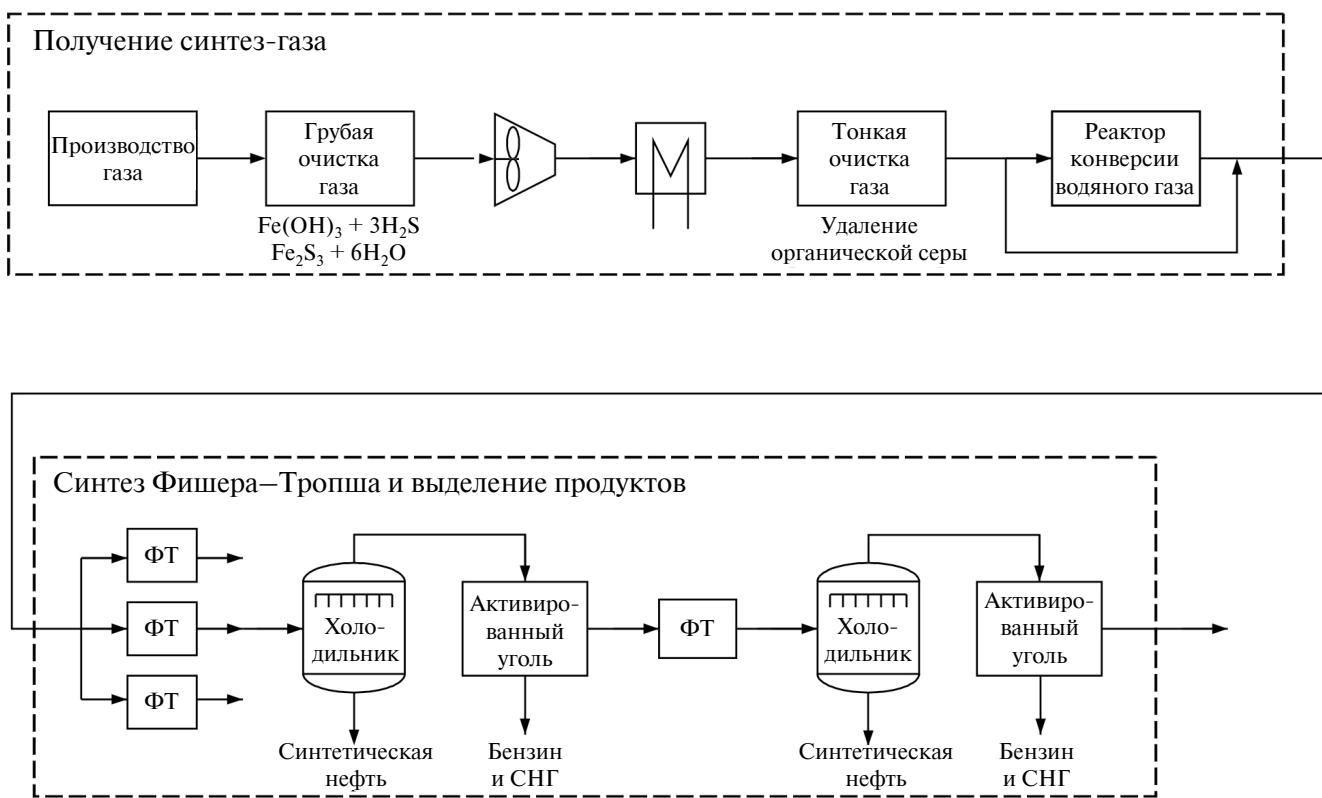


Рис. 2. Поточная схема немецкого завода синтеза Фишера–Тропша при нормальном давлении.

ды стабилизировали посредством разгонки под давлением с получением бензина и сжиженного нефтяного газа (СНГ).

Незадолго до капитуляции Германии в 1945 г. производство синтетических углеводородов на девяти немецких заводах составляло 585 000 т/год, обеспечивая 12–15% общей потребности в моторных топливах. Постдамская конференция 16 июля 1945 г. наложила запрет на продолжение производства синтетических топлив в Германии [51] и их заводы были демонтированы. Части заводов, расположенных в Магдебурге и в Польше в Аушвитец [52], были использованы для реконструкции завода в Новочеркасске (Новочеркасский завод синтетических продуктов). Впоследствии Новочеркасский завод стал научной топливно-промышленной площадкой для испытания новых катализаторов СФТ.

Работы, проведенные в послевоенные годы (1945–1954 гг.) Горным Бюро США, а также в Великобритании и Германии, были посвящены главным образом более дешевым железным катализаторам [53, 54]. Изучение влияния характеристик носителя-кизельгур на свойства

катализатора выявило не только различия в каталитической активности, но и в оптимальных режимах работы катализаторов в зависимости от свойств носителя [55].

Интерес к синтезу углеводородов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в послевоенный период поддерживался наличием больших запасов угля и возрастающим спросом на жидкое топливо, но открытие крупных нефтяных месторождений в Саудовской Аравии, на Аляске и в Сибири снизило конкурентоспособность угля и жидкого топлива на его основе. Интерес к синтезу Фишера–Тропша сохранился лишь в ЮАР, находившейся в политической и экономической изоляции.

Возрастание цен на нефть в связи с нефтяным кризисом 1973 г. вызвало возрождение интереса к производству синтетических углеводородов. Значительно продвинулся и уровень развития техники и науки, что дало возможность ученым глубже исследовать интересующие их вопросы. Американский ученый М. Ваннис [56] описал методики детального изучения катализаторов, показал необходимость определения удельной поверхности активного металла и последующего

расчета удельной активности для сравнения различных металлических катализаторов друг с другом. Он изучил катализаторы, нанесенные на  $\text{SiO}_2$  [57],  $\text{TiO}_2$  [58] и другие носители [59], и показал воздействие носителя на каталитические свойства активного металла и селективность по продуктам реакции (метану и фракции жидких углеводородов).

Компания Gulf Oil в конце 1970-х гг. достигла значительных успехов в разработке катализатора синтеза Фишера–Тропша. Были применены новейшие методы: хемосорбция водорода для определения площади поверхности активного металла и газо-хроматографический масс-спектральный анализ для определения молекулярно-массового распределения продуктов [60].

Так, американский ученый Т. Кобылинский обнаружил [61], что Ru в качестве промотора существенно увеличивает активность кобальтового катализатора ( $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и приводит к утяжелению продуктов реакции и снижению метанообразования. Ч. Кибби и Т. Кобылинский разработали новые методы гидротермального синтеза алюмосиликатов для носителей катализаторов и методики активации катализаторов [62, 63]. В 1976–1988 гг. Ч. Кибби, Р. Паннеллом и Т. Кобылинским было установлено [64, 65], что:

- оптимальные характеристики оксида алюминия для его применения в качестве носителя: высокая чистота от примесей, низкая кислотность поверхности и относительно высокая удельная поверхность ( $150$ – $250 \text{ м}^2/\text{г}$ );
- низкая скорость нагрева при восстановлении предотвращает спекание катализатора;
- основные оксиды,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и оксиды редкоземельных металлов снижают кислотность носителя и предотвращают крекинг промежуточных продуктов реакции;
- для получения активного катализатора необходима большая величина площади металлической поверхности активного металла, соответствующая адсорбции водорода  $150$ – $250 \text{ мкмоль}/\text{г}$ ;
- при применении неводных растворов прекурсоров активного металла и промотирующих добавок на поверхности носителя образовывается однородный тонкий слой активного ком-

понента, что значительно повышает каталитическую активность;

— оптимальная температура восстановления, необходимая для полного разложения нитрата кобальта, составляет около  $350^\circ\text{C}$ .

Американский ученый К. Бартоломью, изучая взаимосвязь структуры кобальтовых катализаторов на различных носителях с их активностью [66], определил стехиометрию адсорбции  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , установив, что хемосорбция  $\text{CO}/\text{Co}_s$  уменьшается с увеличением концентрации кобальта, а для водорода степень восстановления возрастает. Адсорбция водорода является высокоактивированной и обратимой, а адсорбция  $\text{CO}$  является не активированной и менее обратимой. В своей следующей работе К. Бартоломью и Р. Руэль [67] установили, что удельная активность  $\text{Co}$  уменьшается с увеличением дисперсности, а селективность по жидким продуктам соотносится с дисперсностью и степенью восстановления металла. Активность и селективность образования высокомолекулярных жидких углеводородов возрастает при повышении содержания кобальта. К. Бартоломью [68, 69] разработал методы измерения дисперсности кобальта и степени его восстановления.

Линейная зависимость активности и селективности от изучаемых параметров подтвердила влияние дисперсности активного компонента и структурную чувствительность адсорбцииmonoоксида углерода. Изменения в составе углеводородных продуктов объясняются изменением отношения скоростей обрыва и роста цепи на катализаторе. К. Бартоломью [70] исследовал механизмы гидрирования  $\text{CO}$  на поверхности кобальтовых катализаторов, установив два механизма: (1) диссоциация  $\text{CO}$  на металле с последующим гидрированием  $\alpha$ -углерода (реакция А); (2) спилловер молекулы  $\text{CO}$  и атомарного водорода на носитель, где образуется комплекс  $\text{CH}_x\text{O}$  с его последующей диффузией на кристаллиты металла, где он распадается (реакция Б). Соотношение этих двух типов реакций зависит от концентрации активного компонента и температуры восстановления катализатора. К. Бартоломью [71] показал, что активность восстановленного катализатора зависит от природы носителя, а максимальная активность достигается при степени восстановления  $70$ – $80\%$ . К. Бартоломью разработал методы измерения дисперсности металлического кобальта на катализаторах

с помощью хемосорбции водорода при 100°C, а также метод определения степени восстановления кобальта титрованием кислородом [72].

Обширные исследования в области кобальтовых катализаторов были проведены в конце 20 в. компанией Exxon. Сотрудники компании Э. Иглезия, С. Солед, С. Рейес и Р. Фиато выявили линейную зависимость между активностью и дисперсностью металлического кобальта для целого ряда хорошо изученных кобальтовых катализаторов. Исследования показали, что промотирование кобальтовых катализаторов благородными металлами увеличивает степень восстановления кобальта при более низких температурах, снижая углеродные отложения. Э. Иглезия предложил численные модели, описывающие зависимости селективности катализаторов от пути реакции [73], позволяющие оптимизировать селективности по продуктам в зависимости от структурных характеристик катализатора (размер частиц катализатора, диаметр пор, плотность активных центров) [74]. На основании этой модели был предложен метод приготовления нового типа «корочковых» катализаторов [75]. Э. Иглезия [76, 77] показал, что введение небольших количеств рутения ( $\text{Ru}/\text{Co} < 0,008$  ат.) увеличивает конверсию и селективности кобальтового катализатора по синтетическим жидким углеводородам; при этом дисперсность металлического кобальта и кинетика реакции остаются неизменными. Предположительно, рутений повышает плотность активных центров кобальта и препятствует дезактивации, ускоряя удаление углеродных и кислородных молекул с поверхности активных центров. При приготовлении кобальт-рутениевых катализаторов образуются стабильные смешанные оксиды, увеличивающие количество активных центров. Кроме того, рутений при температурах процесса также катализирует гидрогенолиз, увеличивая содержание *n*-парафинов.

Сотрудник компании Exxon Ч. Маудин в патенте [78] описал введение рения в кобальтовый катализатор (от 0,1 до 3,0 мас.%). Рений стабилизирует поверхностные атомы кобальта, предотвращая их агломерацию. Американский ученый Дж. Гудвин, изучая влияние промоторов — циркония [79], лантана [80, 81], рутения [82], а также условий предварительной обработки на свойства кобальтовых катализаторов [83], установил, что оксид циркония уве-

личивает активность благодаря облегчению диссоциацииmonoоксида углерода и повышает селективность по высокомолекулярным углеводородам. Оксид лантана в небольших количествах увеличивает активность, но при соотношении  $\text{La}/\text{Co} > 0,1$  активность падает. Рутений при взаимодействии с кобальтом препятствует образованию трудновосстанавливаемых соединений последнего с носителем и облегчает их восстановление.

Норвежский химик Андерс Холмен предложил новую трактовку природы активных центров кобальтовых катализаторов и влияния промоторов (оксид циркония и др.) на их активность [84]. Он предложил рассматривать металлический кобальт в восстановленном катализаторе в качестве промотора восстановления оксидов активного металла, что, в свою очередь, увеличивает число активных центров катализатора.

В последнем десятилетии 20 в. исследователи синтеза Фишера–Тропша установили огромное количество фактов, подтверждающих самоорганизацию каталитического процесса на поверхности кобальтовых катализаторов. При помощи сканирующей туннельной микроскопии было показано [85], что в процессе реакции происходит перестройка поверхности кобальта, стабилизирующая активные центры [86, 87]. Методами термо-программированного восстановления, рентгено-фазового анализа, рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (XPS) и дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) показано, что, несмотря на переформирование структуры поверхности, металлический кобальт остается в неокисленном состоянии в процессе активной работы катализатора [88]. Японский химик М. Я마다 показал, что мелкие частицы кобальта, образующиеся в процессе активации, в процессе синтеза частично переходят в более массивные частицы металлического кобальта, поверхностные карбиды и оксиды кобальта [89].

Работы компаний Shell [90] и IFP [91] показали, что активные центры кобальтовых катализаторов представляют собой дефекты поверхности, образующиеся как при предварительной обработке, так и в процессе синтеза. В течение реакции атомы кобальта занимают более энергетически богатые дефекты поверхности (углы, края), число которых растет с течением процесса.

## Исследование синтеза Фишера–Тропша в 20–90-х гг. 20 в. в СССР и России

Исследование синтеза углеводородов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в СССР началось вскоре после его изобретения при сотрудничестве с немецкими учеными. В 1935 г. по советско-германскому соглашению СССР получил патенты на изобретения Ф. Фишера и Г. Тропша [92].

Практической разработкой технологии искусственных жидкых топлив занимались Н. М. Караваев и И. Б. Рапопорт, проводившие в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева исследования по получению искусственного жидкого топлива из углей. В августе 1933 г. было создано Управление газовой промышленности и промышленности искусственного жидкого топлива — «Главгаз», направлениями деятельности которого были переработка угля для получения газа и жидкого топлива, подземная газификация углей, использование коксового газа, добыча и переработка природного газа. Также в 1933 г. в Москве был создан Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного жидкого топлива и газа (ВНИГИ). Здесь развернулись комплексные исследования по всей проблеме искусственных жидких топлив, к которым подключились Институт горючих ископаемых, Институт органической химии (Москва) и Украинский химический институт (Харьков) [93].

Исследования по синтезу углеводородов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в СССР начались в 1934 г. в Государственном институте высоких давлений (Ленинград) и ВНИГИ. В 1937 г. были созданы полупромышленные установки синтеза в Ленинграде и в Черноречье.

Систематические исследования процесса начались в 1938 г. в лаборатории каталитического синтеза ИОХ АН СССР под руководством Я. Т. Эйдуса.

В 1939 г. был опубликован патент СССР № 54392 К. В. Троицкого [94], раскрывающий способ получения синтетических углеводородов с применением сплавных («скелетных») катализаторов на основе окислов  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ . Автором продемонстрировано глубокое понимание основных факторов, влияющих на свойства катализаторов: увеличение поверхности сплавного катализатора и улучшение структуры катали-

ческой поверхности при его приготовлении. В авторском свидетельстве на изобретение № 47287 М. М. Ошеровой [95] описывается способ получения катализаторов группы железа, применимых при синтезе бензина, путем осаждения гидратных оксидов металлов группы железа ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ), их высушивания при температурах 200–450°C и охлаждении. Автором предложен прообраз метода пассивации катализаторов синтеза Фишера–Тропша, активно разрабатываемого [96, 97] в 1970–1980-х гг. в мире.

В конце 1950-х гг. Я. Т. Эйдус с сотрудниками разработали новые катализаторы, в которых  $\text{ThO}_2$  был заменен на оксид циркония [98] или оксид титана [99], а в качестве носителя использовали гидратированный оксид алюминия взамен кизельгурда [100]. Также были предложены новые методики приготовления разработанных катализаторов, позволившие увеличить выход жидкых углеводородов [101].

В 1967 г. Б. А. Казанский, Я. Т. Эйдус и А. Л. Лапидус совместно с работниками Новочеркасского завода синтетических продуктов создали оригинальный  $\text{Co}-\text{MgO}-\text{ZrO}_2$ -кизельгуровый катализатор синтеза жидких углеводородов [102].

Большое значение для развития представлений о катализе имели исследования, проводимые А. Я. Розовским в 1960–1970-х гг. в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН. На основе исследований кинетики и механизма каталитических реакций была выдвинута новая концепция о роли среды в каталитических реакциях [103] и открыт эффект саморегулирования в каталитических системах [104, 105], при котором каталитическая реакция стабилизирует наиболее активные состояния катализатора и приводит к самопроизвольному усложнению структуры катализатора, что подтверждается экспериментально и в случае синтеза органических соединений из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  [106].

Под руководством А. Л. Лапидуса в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского были проведены исследования по различным аспектам получения органических соединений по методу Фишера–Тропша, часто опережавшие зарубежные работы. Под руководством Я. Т. Эйдуса [107] изучались смешанные  $\text{Co}-\text{Ni}$ -катализаторы [108], скелетные [109] и сплавные [110] катализаторы. В 1977 г. внедрены в промышленность катализаторы синтеза вы-

сокомолекулярных парафинов (церезинов) при использовании цирконий-силикатов [111].

До появления работ А. Л. Лапидуса природа активных центров кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша была неясна. Ему впервые удалось предложить логически обоснованную и последовательную схему формирования активных центров и раскрыть механизм синтеза Фишера–Тропша на поверхности кобальтовых катализаторов [112]. Он связывал активность и селективность катализаторов с взаимодействием кобальта и носителя при предварительной термообработке воздухом и восстановлении катализаторов [113]. Различия в свойствах кобальтовых катализаторов, содержащих оксиды и оксидные системы, связывались с образованием различных хемосорбционных центров на их поверхности [114]. Сотрудники лаборатории разработали метод оценки активности нанесенных кобальтовых катализаторов путем хемосорбции и термодесорбции CO с поверхности катализатора [115], основанный на корреляции содержания «слабосвязанных форм CO» и активности [112]. Было установлено, что активна лишь часть поверхности кобальта, ответственная за адсорбцию слабосвязанных форм CO. В ИОХ РАН впервые были исследованы кобальт-цеолитные катализаторы СФТ [116].

Научно обосновано, что присутствие оксидной составляющей необходимо для формирования активных центров на поверхности кобальтовых катализаторов [117]. Предположено, что активные центры полимеризации содержат оксидную фазу кобальта, образующуюся при взаимодействии металла и носителя [118, 119]. Гипотезу подтвердили исследования нанесенных на углеродные волокна кобальтовых катализаторов, которые проявили высокую активность при метанировании CO, но без образования высокомолекулярных продуктов [120, 121]. Было установлено, что для получения активного Со-катализатора носитель должен обладать кислотностью Льюиса и быть склонным к образованию растворов внедрения или структур типа шпинельных с оксидной фазой активного компонента ( $\text{CoO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3$ ) [122].

Представления об активных центрах кобальтового катализатора и их связь с кислотностью Льюиса позволили объяснить перечисленные ниже явления.

1. Механизм действия активного центра полимеризации: образование смешанного оксида  $\text{CoO}\cdot\text{M}_x\text{O}_y$  приводит к переносу электронной плотности от металлического Со к оксидной системе и облегчает хемосорбцию оксида углерода. При этом  $\text{M}_x\text{O}_y$  может быть как индивидуальным оксидом, так и сложным (например, цеолиты, аморфные алюмосиликаты, кизельгурсы).

2. Для кобальтовых цеолитных катализаторов селективность зависит от модуля цеолита (соотношения  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ ) [123]. Снижение активности катализатора с увеличением модуля связывается с уменьшением числа кислотных центров Льюиса.

3. Усиление кислотных свойств цеолитов — носителей Со-катализаторов повышает содержание изо- и высокомолекулярных парафинов [112].

4. Увеличение числа кислотных центров Льюиса в смешанных носителях объясняется влиянием промоторов, таких как Mg, Be, Zr и Mn [124], повышающих активность и селективность по изоалканам.

А. Л. Лапидус предложил механизм синтеза высокомолекулярных углеводородов на кобальтовых катализаторах [112], согласующийся с обоснованными им представлениями об активных центрах. Им были установлены и изучены следующие аспекты влияния носителя на свойства кобальтового катализатора [114]:

- носитель с развитой поверхностью и контролируемой структурой пор способствует образованию кристаллитов кобальта оптимального размера;

- носитель частично взаимодействует с активной фазой, участвуя в формировании оксидной составляющей активного центра;

- увеличение кислотности носителя способствует полимеризации и изомеризации ненасыщенных интермедиатов.

Было установлено, что свойства кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша существенно зависят от условий их восстановления водородом [123]; повышение температуры восстановления снижает выход метана. Колебания активности и селективности катализаторов

являются следствием изменения поверхностной структуры образца, что позволяет регулировать соотношение между гидрирующей и полимеризующей функциями катализатора. Степень восстановления кобальта и оптимальная температура восстановления зависят от метода приготовления и состава катализатора [115, 125, 126].

А.Л. Лапидус впервые предложил использовать в качестве прекурсора кобальта его карбонил [127], что позволило достичь максимальной активности катализатора после обработки синтез-газом при 150°C. Он подтвердил, что наиболее эффективные катализаторы получаются при пропитке носителя водным раствором нитрата кобальта [128], а увеличение содержания активного компонента увеличивает выход СЖУ и содержание *n*-алканов [129]. А.Л. Лапидус исследовал промотирование кобальтовых катализаторов благородными металлами (Pt, Pd, Rh, Ru) [130] и установил, что биметаллические системы Co–M повышают активность и селективность катализатора, облегчая восстановление кобальта [131].

### Промышленные технологии синтеза Фишера–Тропша

В настоящее время компаниями Shell и Sasol в промышленность внедрены технологии получения синтетических углеводородов из CO и H<sub>2</sub>, разработанные на основе закономерностей, установленных в 1970–1990-х гг.

#### *Технология газ-в-жидкость Shell Middle Distillate Synthesis (SMDS) (1980–1990-е гг.)*

Развитие процесса Shell Middle Distillate Synthesis (SMDS) началось в 1983 г., когда была построена пилотная установка в Амстердаме [132]. Первая промышленная установка была построена в Бинтулу, Малайзия и имела мощность 12500 бар/день. Строительство завершилось в начале 1993 г. [132, 133].

Подход фирмы Shell заключается в получении тяжелых углеводородных продуктов, которые затем подвергаются крекингу [134]; для этого была разработана технология низкотемпературного СФТ. Для реализации процесса были выбраны кобальтовые катализаторы и многотрубные реакторы с фиксированным слоем катализатора. Катализатор регенерировали непосредственно

в реакторе; его время работы составляло около 5 лет [135, 136].

Для процесса Фишера–Тропша по технологии Shell, названного синтезом тяжелых парафинов, степень полимеризации получаемых углеводородов составляет 0,91 [136]. Конверсия синтез-газа достигает 95% с селективностью по углеводородам C<sub>5+</sub> 90–95% [132]. Формула катализатора СФТ не раскрывается, но более десяти патентов Shell посвящены системе Co/Zr–Ti–Cr/(Si–Al) O<sub>x</sub> (например, патенты США № 4594172 [137] и № 4594468 [138]). Прототипом этого катализатора можно считать кобальт–цирконий–кремниевый катализатор, разработанный Я. Т. Эйдусом и А.Л. Лапидусом [111] и применяющийся на Новочеркасском заводе синтетических продуктов.

Завод в Бинтулу (рис. 3) включает четыре многотрубных реактора с производительностью 3000 бар/день каждый. Природный газ преобразуется в синтез-газ в процессе парциального окисления кислородом, получаемым на блоке разделения воздуха. Газогенераторы работают при температуре 1300–1500°C и давлении до 7 МПа [136] с получением синтез-газа с соотношением H<sub>2</sub> : CO равным 1,7 : 1, что ниже требуемого для СФТ соотношения 2,15 : 1 [132]. Недостаток водорода восполняется при помощи блока паровой конверсии метана [136]. Благодаря высокой конверсии синтез-газа рецикл его отсутствует. Продукты низкотемпературного СФТ стабилизируют, фракцию C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> используют как топливный газ, а более тяжелые продукты направляют на дальнейшую переработку.

Аналогичная технология реализована на заводе Pearl GTL в Рас Лаффане, Катар. Комплекс Pearl GTL — крупнейшее предприятие GTL в мире, производственная мощность составляет 140 тыс. баррелей в сутки. Основное строительство завершено в конце 2010 г., первая очередь введена в эксплуатацию в первом квартале 2011 г., а полная производительность достигнута к середине 2012 г. [139].

#### *Технология газ-в-жидкость компании Sasol (2000-е гг.)*

В июле 1997 г. Sasol, Philips Petroleum и QPGC подписали протокол о строительстве также в Рас Лаффане (Катар) завода по переработке природного газа месторождения Аль Халей в угле-

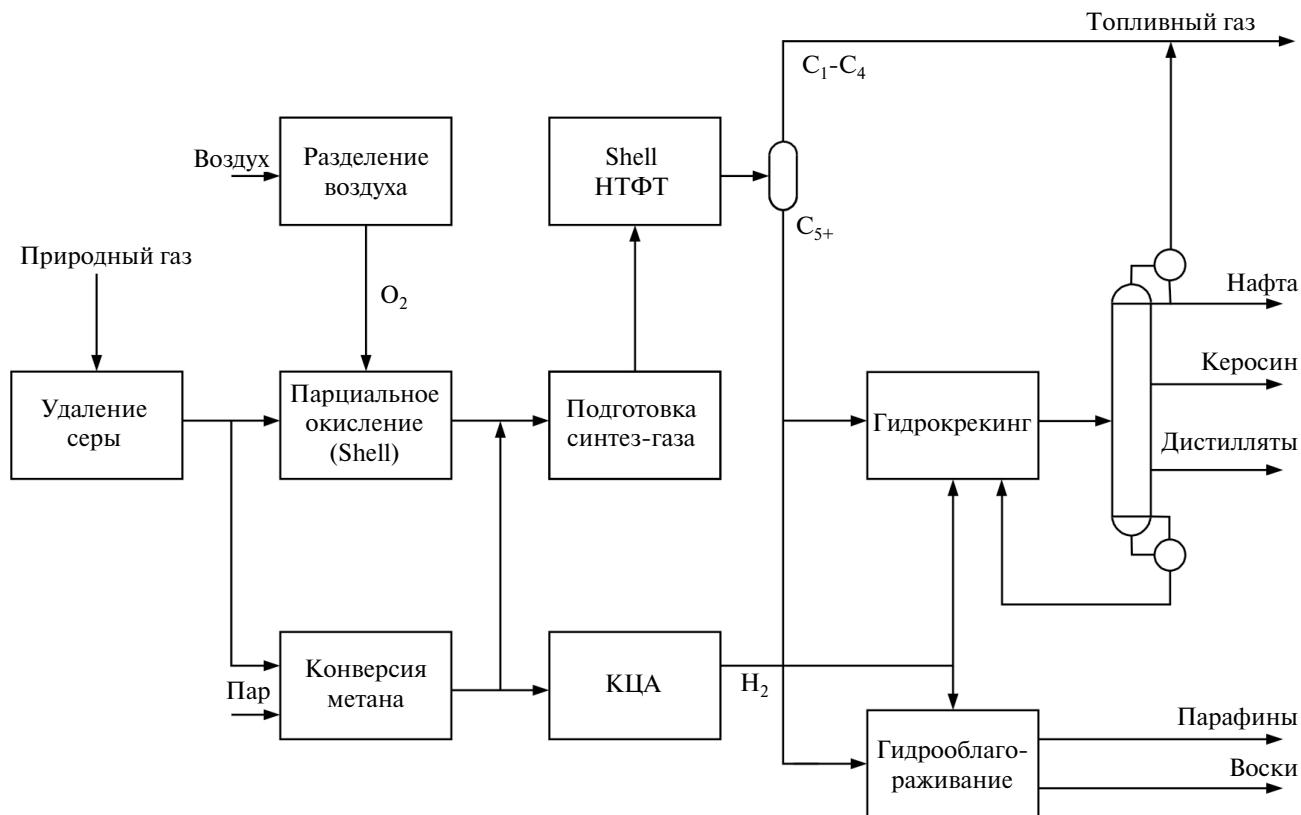


Рис. 3. Поточная схема завода Shell Bintulu.

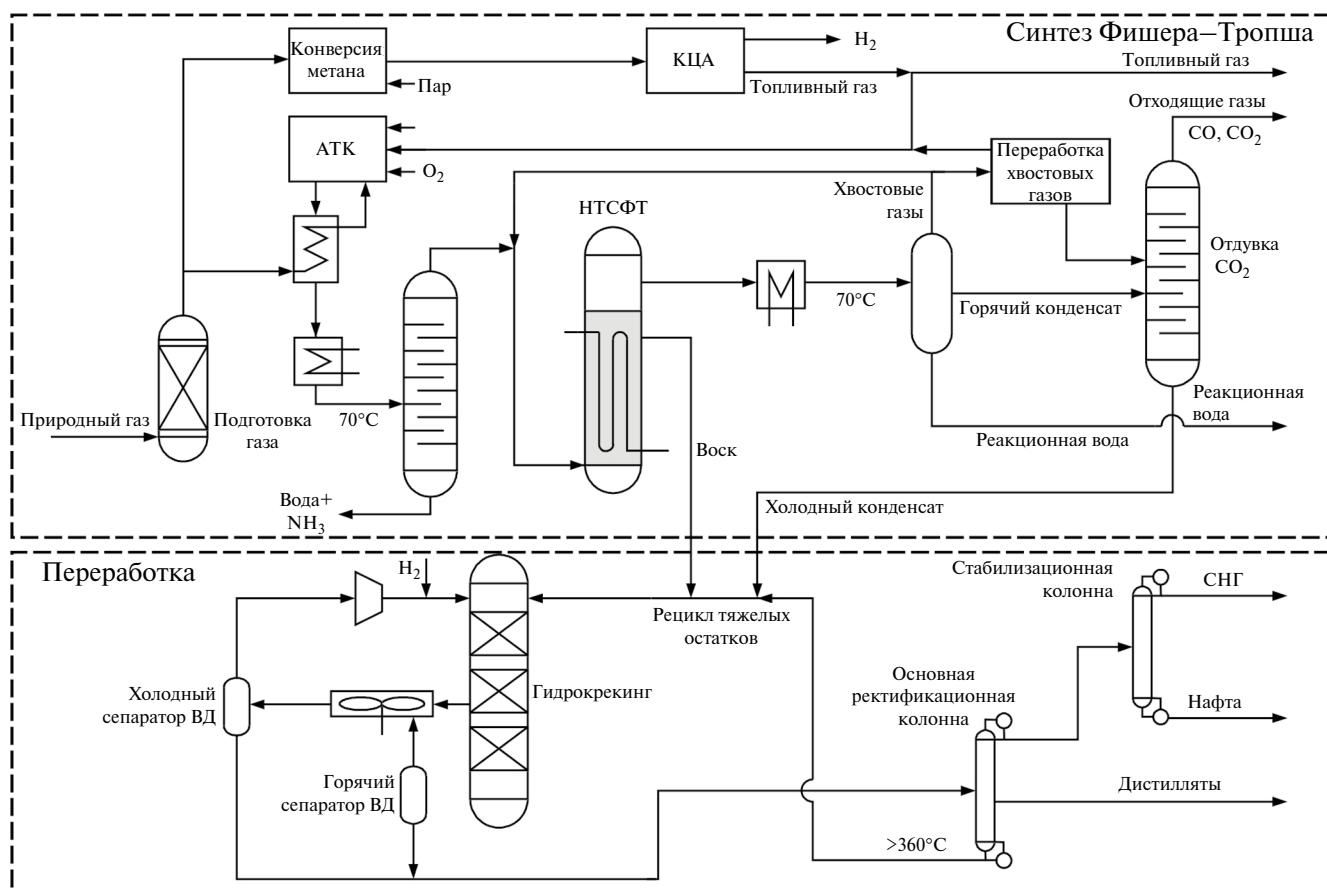
водороды. Завод Oryx GTL был официально открыт в 2006 г., мощность завода составила 34 тыс. барр/день [140], [141]. На заводе использовали технологию низкотемпературного СФТ (Sasol Slurry Phase Distillation) на  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе [37, 140]. Подобный катализатор впервые был предложен Я. Т. Эйдусом в 1965 г. [100], глубокое изучение катализатора  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  было осуществлено в 1970-х гг. специалистами компании Chevron Ч. Кибби, Р. Паннеллом и Т. Кобылинским [64, 65].

Используемую технологию изначально разрабатывали под железные катализаторы низкотемпературного СФТ на заводе Sasol 1 в 1990-х гг. [37]. Однако кобальтовый катализатор оказался более стойким к окислению в присутствии воды, что обеспечивало высокую конверсию сырья за проход [142]. Обычные условия работы составляли 230°C и 2,5 МПа.

Проект завода Oryx GTL в Катаре включал два реактора с псевдоожженным слоем, каждый из которых весил более 2000 т и составлял 60 м в высоту и 10 м в диаметре [143]. Газовый контур

завода (рис. 4) включает блок автотермической конверсии (АТК) природного газа, блок низкотемпературного СФТ и переработку хвостовых газов [37]. Природный газ очищается от серы и прекурсоров кокса, подогревается и идет в блок АТК. После блока АТК охлаждается до 70°C и поступает в реактор низкотемпературного СФТ. Часть хвостовых газов на выходе из реактора рециркулируется для корректировки соотношения  $\text{H}_2 : \text{CO}$  в синтез-газе, получаемом на блоке АТК.

Продукты СФТ фильтруют для отделения углеводородов от катализатора, который остается в реакторе. Горячий воск направляется на вторичную фильтрацию, а углеводородные газы охлаждаются до 70°C для конденсации жидких углеводородов и воды, которые далее разделяются. Часть хвостовых газов, не используемая для рециркуляции, направляется на блок низкотемпературной сепарации, где отделяются углеводородные газы  $C_{3+}$  и вода. Этот поток направляется в колонну отдувки  $\text{CO}_2$ , где происходит отделение растворенных  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , а очищенный поток направляется на дальнейшую переработку. Несконденсированный газ содержит углеводороды



**Рис. 4.** Поточная схема завода Oryx GTL.

$C_1-C_2$ ,  $H_2$ , CO и  $CO_2$ . Часть этих газов рециркулируется на блок АТК, а оставшееся количество используют в качестве топливного газа.

Для получения синтез-газа, обогащенного водородом, используют блок паровой конверсии. Водород извлекают на блоке короткоцикловой адсорбции для его использования при переработке углеводородов, а отделенные газы используются как топливные.

В 2014 г. Chevron, Sasol и Nigerian National Petroleum Corp ввели в эксплуатацию завод Escravos GTL в Нигерии [144]. Мощность завода составляла 33 тыс. баррелей в сутки дизельного топлива GTL и нефти GTL.

Из-за больших капитальных затрат на строительство завода GTL промышленного масштаба многие крупномасштабные проекты GTL были прекращены. Shell отменила свой проект GTL в Асеншен Пэриш (шт. Луизиана, США) стоимостью 12 млрд долларов в конце 2013 г., хотя за-

вод мощностью 140 тыс. баррелей в сутки мог бы стать первым заводом GTL промышленного масштаба, построенным в США. Компания Sasol также приняла решение отменить строительство завода стоимостью 14 млрд долларов и мощностью 96 тыс. баррелей в сутки в Лейк-Чарльзе (шт. Луизиана, США) из-за падения цен на нефть.

Таким образом, в реализованных в промышленности технологиях основные различия определяются условиями работы и типом применяемого реактора, а также металлом, выбранным в качестве активного компонента катализатора синтеза Фишера–Тропша. Обобщенные сведения о реализованных в промышленности технологиях получения синтетических углеводородов из CO и H<sub>2</sub> представлены в табл. 2.

В настоящее время компании Shell (в Катаре и Малайзии) и Sasol (в Катаре и Нигерии) реализуют многотоннажные процессы преобразования синтез-газа в синтетические углеводороды. Разработка высокоеффективных стабильно

**Таблица 2.** Промышленные технологии получения синтетических углеводородов на кобальтовых катализаторах по методу Фишера–Тропша

Технология	Реактор	Год запуска	Местоположение	Текущий статус / Производительность по синтетич. углеводородам
Немецкая при нормальном давлении	С неподвижным слоем	1936	Рур, Германия	Не используется
Немецкая при среднем давлении	С неподвижным слоем	1937	Рур, Германия	Не используется
Shell Middle Distillate Synthesis	С неподвижным слоем	1993	Бинтулу, Малайзия	Используется/ 0,75 млн т СУ/год
		2010	Рас Лаффан, Катар	Используется/ 7,2 млн т СУ/год
Sasol Slurry Bed Process	Барботажная колонна	2007	Рас Лаффан, Катар	Используется/ 1,7 млн т СУ/год
		2014	Эскравос, Нигерия	Используется/ 1,7 млн т СУ/год

работающих катализаторов синтеза Фишера–Тропша стала возможна благодаря изучению зависимости свойств катализаторов от различных параметров, осуществленному на втором этапе развития процесса в 1970–1990-х гг.

### Технология синтеза Фишера–Тропша в компактном исполнении

Технология мини-GTL представляет собой компактизированную блочно-модульную или стационарную альтернативу ранее разработанным технологиям GTL.

#### Преимущества мини-GTL:

- является более гибкой по мощности альтернативой процесса GTL;
- оптимальна для получения дополнительной прибыли и решения экологических или нормативных проблем, связанных со сжиганием попутного газа;
- позволяет разблокировать ранее недоступные газовые ресурсы, поскольку конверсия попутного газа в жидкость повышает его ценность и упрощает транспортировку;
- характеризуется настраиваемой углеродной эффективностью [145].

Несколько нижеперечисленных компаний удовлетворяют растущей потребности в мини-GTL и накопили большой опыт в этой области.

В 2016 г. CALVERT ENERGY GROUP и Oxeon Energy заключили долгосрочное соглашение о разработке технологий GTL в Мексике, Африке, России и на Ближнем Востоке. Запатентованная Oxeon-технология плазменного риформинга (GAPR) и модифицированного реактора (AMR) позволяет реализовать установки мини-GTL с минимальными капитальными затратами. Calvert Energy Group / OXEON предлагает модульные установки GTL для производства дизельного топлива мощностью от 0,2 до 100 млн стандартных кубических футов газа в сутки. С 2016 г. работает завод получения синтез-газа в Аргентине (500 баррелей в сутки), а с 2017 г. — завод GTL в Северной Дакоте (США) (мощностью 25 баррелей в сутки). По состоянию на 2018 г. планировалось к запуску три дополнительных завода в Ираке, Зимбабве и Нигерии. На данный момент подтвержденная информация о работающих установках Calvert Energy отсутствует.

Британская фирма CompactGTL, основанная в 2006 г., первый завод планировала построить в Казахстане, однако проект не реализован. Демонстрационная установка, финансируемая Petrobras, проработала около трех лет, хотя пилотная установка в Великобритании имела пробег более восьми лет. На данный момент демонстрационные установки CompactGTL не функционируют [146].

Greyrock Energy, основанная в 2006 г. как Pacific Renewable Fuels, предлагает проектирование заводов мощностью 2000 барр/день и более мелких заводов «MicroGTL». Технология была

продемонстрирована на установке 30 барр/день в Толедо (шт. Огайо) в 2011–2014 гг. На текущий момент Greyrock предлагает получать продукты со сниженным углеродным следом с использованием в качестве сырья биомассы и биогаза. Компания Rocky Mountain Clean Fuels inc в Канаде строит две установки. Первая — производство дизельного топлива из природного газа по технологии EGTL, пуск которой планировали в первом квартале 2021 г., однако в настоящее время завод до сих пор не введен в эксплуатацию. Вторая — производство биодизеля из биомассы (строительные древесные отходы) по технологии Greyrock/Expander, пуск планируется в 2026 г.

Американская компания Velocys, созданная в 2001 г. как дочерняя компания Battelle, в 2008 г. объединилась с фирмой Oxford Catalysts. Установка ENVIA Energy Oklahoma на основе технологии Velocys FT мощностью 160 барр/день работала в 2016–2018 гг. в Оклахома Сити (шт. Оклахома, США). Пилотная установка Velocys также работала на заводе Petrobras в Бразилии [147]. На данный момент компания Velocys предлагает производить экологически чистое авиационное топливо SAF (Sustainable Aviation Fuel) и биотопливо из бытовых отходов и угля.

Технологическая компания EFT (Emerging Fuels Technology) была создана в 2007 году; завод, основанный ею по технологии Emerging Fuels и реализованный подрядчиком Black & Veatch (B&V Niquan в Тринидаде и Тобаго), работал в 2020–2022 гг.<sup>1</sup>, но на данный момент Niquan прекратил свою деятельность. В настоящее время компания предлагает технологию BioGTL для переработки биогаза в экологически чистое топливо [147].

ООО «ИНФРА Технологии», основанная в 2010 г., разработала технологию синтеза Фишера–Тропша под названием INFRA.XTL. Запатентован катализатор INFRA S2, выпускавшийся на собственном катализаторном заводе с 2015 г. Разработан способ выработки электричества из выделяемого тепла синтеза Фишера–Тропша для использования непосредственно на установке либо на сторону.

<sup>1</sup> <https://www.niquanenergy.com/content/ft-technology-and-process-systemsunits> (дата обращения: 01.06.2022).

Основной GTL-проект — установка INFRA Technology Mark 100 Plant расположена в Уортоне (США, шт. Техас); по состоянию на 2024 г. завод не работает и демонтирован. По информации на сайте компании INFRA Technology с 2022 г. она принимает участие в реализации проекта по интеграции передовых технологий переработки углерода для производства экологически чистого топлива в Канаде (грант на общую сумму более 5,5 млн канадских долларов выделен группе компаний, получивших возможность продемонстрировать лидерство и приверженность достижению амбициозных целей по сокращению выбросов парниковых газов).

В ПАО «НК «Роснефть» разработана технология GTL-1.5 в «транспортном» варианте, которая предназначена для получения из природного газа и попутного нефтяного газа синтетической нефти, отвечающей требованиям транспортировки по магистральным трубопроводам и совместимости с технологиями нефтепереработки, с использованием компактных установок. На данный момент технология находится на этапе опытно-промышленного внедрения.

На основе анализа исторических материалов определены различия этапов усовершенствования процесса синтеза Фишера–Тропша по цели, характеру и направлению научных исследований и установлена цикличность этих исследований.

Эволюция научных открытий показала, что новые знания, полученные в 1920–1960-х гг., сконцентрированы на срочном, продиктованном началом военных действий создании технологии получения жидких углеводородов. Большинство исследований имели практический характер и были посвящены выбору и совершенствованию формулы промышленного катализатора, методов его приготовления и активации.

Научная деятельность в отношении синтеза Фишера–Тропша в 70–90-х гг. 20 в. была направлена на углубление знаний о предмете исследования. Большое значение в связи с изменчивостью цен на нефть стала иметь рентабельность процесса, во многом определяемая типом применяемых катализаторов. Благодаря совершенствованию аналитических методов стало возможным моделирование свойств катализатора синтеза Фишера–Тропша путем подбора необходимых физико-химических характеристик. Ученые разработали способы получения образцов катали-

заторов с заранее заданными характеристиками, определяемыми с использованием различных методов анализа каталитической поверхности непосредственно до проведения испытаний.

История развития компактизированной технологии GTL тесно связана с необходимостью решения экологических и нормативных проблем, возникающих при сжигании попутного газа. Современные технологии мини-GTL позволяют утилизировать как попутный газ, так и газ удаленных месторождений и упрощать их транспортировку благодаря получению синтетической нефти или высокоцетанового дизельного топлива. Благодаря настраиваемой углеродной эффективности компактизированные технологии GTL позволяют также решать актуальные проблемы декарбонизации нефтегазовой отрасли, такие как получение компонентов экологичных авиационных топлив.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Рудяк К.Б. является членом редколлегии журнала «Нефтехимия», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Рудяк Константин Борисович*, д.т.н., генеральный директор ООО «РН-ЦИР», ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-3957-6704>

*Кулик Александр Викторович*, к.х.н., зам. генерального директора по науке ООО «РН-ЦИР», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3108-6279>, SPIN-код: 5780-6210

*Михайлов Михаил Николаевич*, к.х.н., зав. лабораторией газохимии ООО «РН-ЦИР», ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-5874-5056>, SPIN-код: 1506-3780

*Королев Евгений Валерьевич*, к.т.н., с.н.с. лаборатории полимерафолефинов. ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-3512-7736>

*Николаева Елена Владимировна*, с.н.с. лаборатории газохимии, SPIN-код 2498-3248

*Григорьев Дмитрий Александрович*, менеджер группы технологий полимеров, оксопродуктов, олефинов. Technology Bridge for Research

and Development QSTP-LLC (Qatar Science & Technology Park).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Матвеичук А.А.* У истоков нефтяной промышленности России. Исторические очерки. М.: Известия, 2000. 229 с.
2. *Ергин Д.* Добыча. Всемирная история борьбы за нефть, деньги и власть. Пер. с англ. М.: Де Новь, 1999. 900 с.
3. *Менделеев Д.И.* Собр. соч. т. X. М.: Изд-во АН СССР, 1949. 835 с.
4. *Михайловский Г.П.* Несколько соображений о происхождении кавказской нефти // Известия Геологического комитета. 1906. Т. 25. С. 33–42.
5. *Любавин Н.Н.* Физическая химия. СПб.: Изд-во Билибина, 1876–1877. 346 с.
6. *Коновалов Д.П.* Роль контактных действий в явлениях диссоциации. СПб., 1885. 75 с.
7. *Менделеев Д.И.* Заметка о влиянии прикосновения на ход химических превращений // ЖРФХО. Химия. 1886. Т. 18. С. 8–18.
8. *Ostwald W.* Über Autokatalyse // Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1891. Bd. 42. S. 190–192.
9. *Sabatier P.* Die Katalyse in der organischen chemie. Leipzig: Akadem. Verlagsges. 1927. 465 p.
10. *Кузнецов В.И.* Развитие каталитического органического синтеза. М.: Наука, 1964. 434 с.
11. *Зайцева Е.А.* Летопись важнейших открытий: Развитие гетерогенно-катализитического синтеза. Создание П. Сабатье метода гидрогенизационного катализа // Химия. 1997. № 34. С. 3–5.
12. *Sabatier P., Senderens J.B.* Direct hydrogenation of oxides of carbon in presence of various finely divided metals // C.R. Acad. Sci. 1902. V. 134. P. 689–691.
13. *Орлов Е.И.* Контактное пирогенетическое окисление водорода и окиси углерода воздухом // ЖРФХО. Химия. 1908. Т. 40. № 2. С. 1590–1595.
14. *Ерофеев Б.В.* О реакции Е.И. Орлова // Успехи химии. 1948. Т. 37. № 3. С. 370–376.
15. *Ипатьев В.Н.* Катализитические реакции при высоких температурах и давлении // ЖРФХО. 1904. Т. 36. С. 786–800.
16. *Mittasch A., Schneider C.* Verfahren zur Darstellung von Kohlerwasserstoffen und deren Derivaten // German Patent № 293787. 1916.
17. *Mittasch A., Frankenburg W.* Early studies of multi-component catalysts // Adv. Catal. 1950. V. 11. P. 81–104.  
[https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60375-2](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60375-2)
18. *Fischer F., Tropsch H.* Über die Herstellung synthetiscatr Olgemische (Synthol) durch Aufbau aus. Kcihleaoxyd and Wasserstoff // Brennstoff-Chemie. 1923. V. 4. P. 276–285.

19. Fischer F. Liquid Fuels from Water Gas // Ind. Eng. Chem. 1925. V. 17. № 6. P. 574–576.  
<https://doi.org/10.1021/ie50186a009>
20. Pichler H. Twenty-five years of synthesis of gasoline by catalytic conversion of carbon monoxide and hydrogen // Adv. Catal. 1952. V. 4. P. 271–341.  
[https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60617-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60617-3)
21. Fischer F. The synthesis of petroleum // Intern. Conference on Bituminous Coal, Proceedings. Pittsburgh, 1926. P. 234.
22. Fischer F., Tropsch H. Verfahren zur Gewinnung mehrgliedriger Paraffinkohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyden und Wasserstoff auf katalytischem Wege // German Patent № 484337. Appl.: 22.07.25; Publ.: 16.10.29.
23. Higman C. State of the gasification industry: commercial applications & research and development // ECUST OMB Technology Conference Nanjing, 7th November, 2016.
24. Lurgi's FBDB Gasification — recent developments and project up-dates Max-Michael Weiss & Osman Turna, Lurgi GmbH / Air Liquide Group, CCT Conference 2009.
25. Фукс Г., Хайнц К., Кернштейн Г., Кирмзе Е.-М., Heyхайзер А., Рёлер Г., Штимер Г., Штрубье И., Вели Ф. Биографии великих химиков. М.: Мир, 1981. 386 с.
26. Bell D.A., Towler B.F., Fan M. Coal Gasification and its Applications, Amsterdam: Elsevier, 2011.  
<https://doi.org/10.1016/C2009-0-20067-5>
27. Stranges A.N. A History of the Fischer-Tropsch synthesis in Germany 1926–45 // Stud. Surf. Sci. Catal. 2007. V. 163. P. 1–27.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80469-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80469-1)
28. Glebova O. Gas to Liquids: Historical Development and Future Prospects, Oxford Institute for Energy Studies. 2013.
29. van Dyk J.C., Keyser M.J. Coertzen M. Syngas production from South African coal sources using Sasol—Lurgi gasifiers // Int. J. Coal Geol. 2006. V. 65. № 3–4. P. 243–253.  
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.05.007>
30. Эйгенсон С. Без нефти (Альтернативная история XX в.). Издательский дом Altaspera. 2014.
31. Fischer F., Tropsch H. Direct synthesis of petroleum hydrocarbons at ordinary pressure. Part II // Ber. Deut. Chem. Gesell. 1926. V. 59B. P. 832–836.
32. Fischer F., Tropsch H. Petroleum syntheses // Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle. 1928. V. 10. P. 313–501.
33. Fischer F., Koch H. New developments in the adaptation of cobalt catalysts to the benzene synthesis // Brennstoff-Chem. 1932. V. 13. P. 61–68.
34. Fischer F. The synthesis of fuels (kogasin) and lubricants from carbon monoxide and hydrogen at ordinary pressure // Brennstoff-Chem. 1935. V. 16. P. 1–11.
35. Fischer F., Tropsch H. Preparation of Synthetic Oil (Synthol) From Carbon Monoxide and Hydrogen. II // Brennstoff-Chem. 1924. V. 5. P. 201–208.
36. Fischer F., Tropsch H. The synthesis of petroleum at atmospheric pressures from gasification products of coal // Brennstoff-Chem. 1926. V. 7. P. 97–104.
37. Fischer-Tropsch Technology (Studies in Surface Science and Catalysis) / Eds. Steynberg A.P. and Dry M.E. Amsterdam: Elsevier, 2004. 420 p.
38. Casci J.L., Lok C.M., Shannon M.D. Fischer-Tropsch catalysis: The basis for an emerging industry with origins in the early 20<sup>th</sup> Century // Catal. Today. 2009. V. 145. № 1–2. P. 38–44.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.032>
39. Schulz H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis // Appl. Catal. A: Gen. 1999. V. 186. № 1–2. P. 3–12.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00160-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00160-X)
40. British Intelligence Objectives Sub-committee, Interrogation of Dr. Otto Roelen of Ruhrchemie A.G. B.I.O.S. URL: [http://www.fischer-tropsch.org/primary\\_documents/gvt\\_reports/BIOS/bios\\_447.htm](http://www.fischer-tropsch.org/primary_documents/gvt_reports/BIOS/bios_447.htm) (дата обращения: 15.10.2025).
41. Hale C.H. Rapid analysis of Fischer synthesis catalyst // Petrol. Refiner. 1946. V. 25. № 6. P. 117–120.
42. Brunauer S., Emmett P.H. The use of low temperature van der waals adsorption isotherms in determining the surface areas of various adsorbents // J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. № 12. P. 2682–2689.  
<https://doi.org/10.1021/ja01291a060>
43. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 2. P. 309–319.  
<https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
44. Drake L.C. Pore-size distribution in porous materials // Ind. Eng. Chem. 1949. V. 41. № 4. P. 780–785.  
<https://doi.org/10.1021/ie50472a024>
45. National Research Council. 1935. Tenth and Eleventh Reports of the Committee on Contact Catalysis, Division of Chemistry and Chemical Technology. Contributor Taylor, G.B. and Burk, R.E. Washington, DC: The National Academies Press.  
<https://doi.org/10.17226/21518>
46. Morikawa K., Benedict W.S., Taylor H.S. The Activation of specific bonds in complex molecules at catalytic surfaces. I. The Carbon-hydrogen bond in methane and methane-d4 // J. Am. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 8. P. 1445–1449.  
<https://doi.org/10.1021/ja01299a040>

47. Bussemeier B., Frohning C.D., Cornils B. Lower olefins via Fischer–Tropsch // Hydrocarbon process. 1976. V. 55. № 11. P. 105–117.
48. Weil B.H., Lane J.C. The Technology of the Fischer–Tropsch process. L.: Constable & Co, 1949. 248 p.
49. Early Efforts to Upgrade Fischer–Tropsch Reaction Products into Fuels, Lubricants, and Useful Materials. URL: [http://www.fischer-trosch.org/primary\\_documents/presentations/AIChE%202003%20Spring%20National%20Meeting/Presentation%2086d%20Freerks%20Upgrading%20F-T%20Products.pdf](http://www.fischer-trosch.org/primary_documents/presentations/AIChE%202003%20Spring%20National%20Meeting/Presentation%2086d%20Freerks%20Upgrading%20F-T%20Products.pdf) (дата обращения: 15.10. 2025)
50. Asinger F. Paraffins; Chemistry and Technology. Pergamon press, 1967. 896 pp.
51. Principles to govern the treatment of Germany in the Initial Control Period, no. 848, The Conference of Berlin (The Potsdam Conference), 1945, Foreign Relations of the United States // Diplomatic Papers. Vol. 17. 1960. P. 750–753.
52. РГАЭ. Фонд 8829 «Главное управление искусственного жидкого топлива (Главуицт) Миннефтехпрома СССР» 1948–1954 гг. Опись 1. Дело 278. Л. 28.
53. Anderson R.B., Hall W.K., Krieg A., Seligman B. Studies of the Fischer–Tropsch synthesis. V. Activities and surface areas of reduced and carburized cobalt catalysts // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. № 1. P. 183–188. <https://doi.org/10.1021/ja01169a047>
54. Hofer L.J.E., Peebles W.C., Bean E.H. X-Ray diffraction studies of the action of carbon monoxide on cobalt-thoria-kieselguhr catalysts // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 6. P. 2698–2701. <https://doi.org/10.1021/ja01162a097>
55. Storch H.H., Anderson R.B., Hofer L.J.E., Hawk C.O., Anderson H.C., Golumbic N. Synthetic liquid fuels from hydrogenation of carbon monoxide. Part I. Review of literature. URL: [http://www.fischer-tropsch.org/Bureau\\_of\\_Mines/tech\\_paper/tp\\_709/tp\\_709\\_sec5.pdf](http://www.fischer-tropsch.org/Bureau_of_Mines/tech_paper/tp_709/tp_709_sec5.pdf) (дата обращения: 15.10.2025)
56. Vannice M.A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO mixtures over the group VIII metals: I. The specific activities and product distributions of supported metals // J. Catal. 1975. V. 37. № 3. P. 449–461. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90181-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90181-5)
57. Vannice M.A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO mixtures over the Group VIII metals: V. The catalytic behavior of silica-supported metals // J. Catal. 1977. V. 50. № 2. P. 228–236. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90031-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90031-8)
58. Vannice M.A. Titania-supported metals as CO hydrogenation catalysts // J. Catal. 1982. V. 74. № 1. P. 199–202. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90025-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90025-2)
59. Vannice M.A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO mixtures over the group VIII metals: III. Metal-support effects with Pt and Pd catalysts // J. Catal. 1975. V. 40. № 1. 129–134. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90236-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90236-5)
60. Pannell R.B., Kirby C.L., Kobylinski T.P. A steady-state study of Fischer–Tropsch product distribution on cobalt, iron and ruthenium // Stud. Surf. Sci. Catal. 1981. V. 7. P. 447–459. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60290-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60290-1)
61. Kobylinski T.P. Conversion of synthesis gas using a cobalt-ruthenium catalyst // Patent US № 4088671. 1978.
62. Kirby C.L., Kobylinski T.P. Method for converting synthesis gas using an activated cobalt-substituted layered aluminosilicate // Patent US № 4492774, 1985.
63. Kirby C.L., Kobylinski T.P. Activated cobalt-substituted layered aluminosilicate for synthesis gas conversion // Patent US № 4497903, 1985.
64. Beuther H., Kirby C.L., Kobylinski T.P., Pannell R. Synthesis gas conversion using ruthenium-promoted cobalt catalyst // Patent US № 4585798, 1986.
65. Beuther H., Kirby C.L., Kobylinski T.P., Pannell R.B. Conversion of synthesis gas to diesel fuel and catalyst therefor // Patent US № 4613624. 1986.
66. Reuel R.C., Bartholomew C.H. The stoichiometries of H<sub>2</sub> and CO adsorptions on cobalt: Effects of support and preparation // J. Catal. 1984. V. 85. № 1. P. 63–77. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90110-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90110-6)
67. Reuel R.C., Bartholomew C.H. Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt // J. Catal. 1984. V. 85. № 1. P. 78–88. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90111-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90111-8)
68. Fu L., Bartholomew C.H. Structure sensitivity and its effects on product distribution in CO hydrogenation on cobalt/alumina // J. Catal. 1985. V. 92. № 2. P. 376–387. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90271-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90271-4)
69. Johnson B.G., Rameswaran M., Patil M.D., Muralidhar G., Bartholomew C.H. Physical properties and Fischer–Tropsch activities of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared from the decomposition of Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> // Catal. Today. 1989. V. 6. № 1–2. P. 81–88. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(89\)85009-6](https://doi.org/10.1016/0920-5861(89)85009-6)
70. Lee W.H., Bartholomew C.H. Multiple reaction states in CO hydrogenation on alumina-supported cobalt catalysts // J. Catal. 1989. V. 120. № 1. P. 256–271. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90264-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90264-9)
71. Johnson B.G., Bartholomew C.H., Goodman D.W. The role of surface structure and dispersion in CO hydrogenation on cobalt // J. Catal. 1991. V. 128. № 1. P. 231–247. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90080-N](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90080-N)

72. *Bartholomew C.H.* Hydrogen adsorption on supported cobalt, iron, nickel // *Catal. Lett.* 1990. V. 7 P. 27–52. <https://doi.org/10.1007/BF00764490>
73. *Iglesia E., Reyes S.C., Soled S.L.* Reaction-Transport selectivity models and the design of Fischer-Tropsch catalysts. In: Computer-aided design of catalysts / Ed. E.R. Becke. N. Y.: Marcel Dekker, 1993. P. 199–257.
74. *Iglesia E.* Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 1997. V. 161. P. 59–78. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00186-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00186-5)
75. *Iglesia E., Soled S.L., Baumgartner J., Reyes S.C.* Synthesis and catalytic properties of eggshell cobalt catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis // *J. Catal.* 1995. V. 153. № 1. P. 108–122. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1113>
76. *Iglesia E., Soled S.L., Fiato R.A., Via G.H.* Bimetallic synergy in cobalt ruthenium Fischer-Tropsch synthesis catalysts // *J. Catal.* 1993. V. 143. № 2. P. 345–368. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1281>
77. *Iglesia E., Soled S., Fiato R.A.* Cobalt-ruthenium catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // Patent US № 4822824. 1989.
78. *Mauldin C.H.* Cobalt catalysts for the conversion of methanol to hydrocarbons and for Fischer-Tropsch synthesis // Patent US № 4568663, 1986.
79. *Ali S., Chen B., Goodwin J.G.* Zr Promotion of Co/SiO<sub>2</sub> for Fischer-Tropsch synthesis // *J. Catal.* 1995. V. 157. № 1. P. 35–41. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1265>
80. *Vada S., Chen B., Goodwin J.G.* Isotopic transient study of La promotion of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or CO hydrogenation // *J. Catal.* 1995. V. 153. № 2. P. 224–231. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1125>
81. *Haddad G.J., Chen B., Goodwin J.G.* Characterization of La<sup>3+</sup>-promoted Co/SiO<sub>2</sub> catalysts // *J. Catal.* 1996. V. 160. № 1. P. 43–51. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0122>
82. *Kogelbauer A., Goodwin J.G., Oukaci R.* Ruthenium promotion of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer-Tropsch catalysts // *J. Catal.* 1996. V. 160. № 1. P. 125–133. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0130>
83. *Belambe A.R., Oukaci R., Goodwin J.G.* Effect of pretreatment on the activity of the Ru-promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer-Tropsch catalyst // *J. Catal.* 1997. V. 166. № 1. P. 8–15. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1483>
84. *Schanke D., Vada S., Blekkan E.A., Hilmen A.M., Hoff A., Holmen A.* Study of Pt-promoted cobalt CO hydrogenation catalysts // *J. Catal.* 1995. V. 156. № 1. P. 85–95. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1234>
85. *Wilson J., de Groot C.* Atomic-scale restructuring in high-pressure catalysis // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. № 20. P. 7860–7866. <https://doi.org/10.1021/j100020a005>
86. *Khodakov A.Y., Lynch J., Bazin D., Rebours B., Zanier N., Moisson B., Chaumette P.* Reducibility of cobalt species in silica-supported Fischer-Tropsch catalyst // *J. Catal.* 1997. V. 168. № 1. P. 16–25. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1573>
87. *Coulter K.E., Sault A.G.* Effects of activation on the surface properties of silica-supported cobalt catalyst // *J. Catal.* 1995. V. 154. № 1. P. 56–64. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1146>
88. *Ernst B., Bensaddik A., Hilaire L., Chaumette P., Kienemann A.* Study on a cobalt silica catalyst during reduction and Fischer-Tropsch reaction: *in situ* EXAFS compared to XPS and XRD // *Catal. Today.* 1998. V. 39. № 4. P. 329–341. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00124-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00124-7)
89. *Bian G., Nanba T., Koizumi N., Yamada M.* Changes in microstructure of a reduced cobalt catalyst during performing FT-synthesis from syngas determined by *in situ* high-pressure syngas adsorption // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002. V. 178. № 1–2. P. 219–228. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00340-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00340-5)
90. *Geerlings J.J.C., Wilson J.H., Kramer G.J., Kuipers H.P.C.E., Hoek A., Huisman H.M.* Fischer-Tropsch technology—from active site to commercial process // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. V. 186. № 1–2. P. 27–40. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00162-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00162-3)
91. *Enache D.I., Rebours B., Roy-Auberger M., Revel R.* In SituXRD Study of the influence of thermal treatment on the characteristics and the catalytic properties of cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts // *J. Catal.* 2002. V. 205. № 2. P. 346–353. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3462>
92. Фишер Ф., Троши Г. Способ получения многочленных парафиновых углеводородов из окислов углерода и водорода // А.С. № 42890 СССР. 1935.
93. Локтев С.М. Искусственное жидкое топливо: прошлое, настоящее, будущее // Вестник РАН. 1982. № 1. С. 123–133.
94. Троицкий К.В. Способ получения синтетических углеводородов // А.С. № 42060 СССР. 1935.
95. Ошерова М.М. Способ получения катализаторов группы железа // А.С. № 47287 СССР. 1936.
96. Kobylinski T.P., Kibby C.L., Pannell R.B., Eddy E.L. Synthesis gas conversion using ROR-activated catalyst // US Patent № 4605676. 1986.
97. Nay B., Smith M.R., Telford C.D. Catalyst treatment // Patent US № 5585316. 1996.

98. Эйдус Я.Т., Буланова Т.Ф. Способ приготовления катализатора для синтеза твердого парафина из окиси углерода и водорода // А.С. СССР № 149762. 1958.
99. Буланова Т.Ф., Эйдус Я.Т. Способ приготовления катализатора // А.С. СССР № 156530. 1959.
100. Эйдус Я.Т., Гусева И.В. Способ приготовления катализаторов для получения жидких углеводородов // А.С. СССР № 191489. 1965.
101. Эйдус Я.Т., Буланова Т.Ф., Лапидус А.Л., Соколов К.Н., Левкович М.М., Кандыба Л.М. и др. Способ приготовления катализатора для синтеза углеводородов // А.С. СССР № 228006. 1966.
102. Казанский Б.А., Эйдус Я.Т., Мацота С.В., Левкович М.М., Лапидус А.Л. и др. Катализатор для синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода // А.С. СССР № 214521. 1966.
103. Розовский А.Я. Воздействие реакционной смеси на катализатор в условиях катализа // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. № 4. С. 609–615.
104. Розовский А.Я. Воздействие реакционной смеси на катализатор и эффекты саморегулирования в катализе // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. С. 1143–1160.
105. Розовский А.Я., Каган Ю.Б. Сб. «Основы предвидения каталитического действия». Труды IV Международного конгресса по катализу. Т. II. М.: Наука, 1970. С. 319–326.
106. Розовский А.Я. Новые данные о механизме каталитических реакций с участием окислов углерода // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 97–107.
107. Буланова Т.Ф., Лапидус А.Л., Сергеева Н.С., Эйдус Я.Т. Активность катализаторов Co–MgO-кизельгур в синтезе углеводородов из моноксида углерода и водорода при атмосферном давлении // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 9. С. 1910–1913.
108. Эйдус Я.Т., Ериков Н.И. Синтез жидких углеводородов из моноксида углерода и водорода на смешанных кобальт–никелевых катализаторах // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1957. № 9. С. 1581–1582.
109. Эйдус Я.Т. Синтез углеводородов из моноксида углерода и водорода // Усп. хим. 1938. Т. 7. С. 1801–1857.
110. Эйдус Я.Т. Синтез жидких углеводородов из моноксида углерода и водорода в присутствии скелетных Co-Ni-Al катализаторов при атмосферном давлении // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 3. С. 654–656.
111. Эйдус Я.Т., Лапидус А.Л., Мацота С.В., Кандыба Л.Б., Соколов К.Н., Селицкий А.П., Гейман А.С., Алексеенко А.П., Гусева И.В., Вакуленко И.И., Левкович А.Н., Арзуманова Р.С. Катализатор для синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода // А.С. СССР № 488607. 1975.
112. Лапидус А.Л. Научные основы синтеза жидкых углеводородов из CO и H<sub>2</sub> в присутствии кобальтовых катализаторов (обзор) // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 12. С. 2681–2698.
113. Лапидус А.Л., Хоанг Ч.И., Крылова А.Ю. Влияние типа носителя на свойства кобальтовых катализаторов в синтезе алифатических углеводородов из моноксида углерода и водорода // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 10. С. 2216–2220.
114. Лапидус А.Л. Характеристики каталитического действия кобальтовых систем в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub> // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 1. С. 60–66.
115. Лапидус А.Л., Хоанг Ч.И., Крылова А.Ю. Синтез углеводородов из моноксида углерода и водорода в присутствии кобальтовых катализаторов, содержащих высококремнеземные цеолиты // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 1. С. 148–152.
116. Лапидус А.Л., Исаков Я.И., Гусева И.В., Миначев Х.М., Эйдус Я.Т. Кобальт–цеолитные катализаторы синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1974. № 6. С. 1441–1442.
117. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Кондратьев Л.Т. Влияние природы носителя на активность нанесенных катализаторов синтеза алифатических углеводородов из окиси углерода и водорода // Нефтехимия. 1981. Т. 21. С. 397–401.
118. Крылова А.Ю., Лапидус А.Л., Зукал А., Ратхоуски И., Янчалкова М., Козлова Г.В. Влияние природы носителя на свойства кобальтовых катализаторов, прокаленных на воздухе, в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub> // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 11. С. 2450–2455.
119. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Казанский В.Б., Боровков В.Ю., Зайцев А.В., Козлова Г.В., Зукал А., Ратхоуски И., Янчалкова М. Влияние предварительного прокаливания на физико-химические свойства катализатора 10% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и его поведение в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub> // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 11. С. 2444–2450.
120. Крылова А.Ю., Малых О.А., Емельянова Г.И., Лапидус А.Л. Гидрирование CO на металлах VIII группы, нанесенных на углеродные волокна // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 6. С. 1495–1499.
121. Крылова А.Ю., Малых О.А., Емельянова Г.И., Лапидус А.Л. Катализическая активность кобальта, нанесенного на углеродные волокнистые материалы, в синтезе углеводородов из оксида углерода и водорода // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 6. С. 1362–1365.
122. Лапидус А.Л., Хоанг Ч.И., Крылова А.Ю. Некоторые закономерности подбора носителей Со-ка-

- тализаторов синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> // Нефтехимия. 1983. Т. 23. № 6. С. 779–783.
123. Лапидус А.Л., Машинский В.И., Исаков Я.И., Миначев Х.М. Влияние температуры восстановления на свойства кобальт-цеолитных катализаторов синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 12. С. 2694–2697.
124. Хлебникова Т.В., Крылова А.Ю., Соминский С.Д., Лапидус А.Л. Синтез углеводородов из CO и H<sub>2</sub> с применением катализаторов Со-смешанный оксид // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 11. С. 2474–2477.
125. Лапидус А.Л., Хоанг Ч.И., Крылова А.Ю. Влияние метода приготовления на активность кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 2. С. 286–291.
126. Зайцев А.В., Козлова Г.В., Боровков В.Ю., Крылова А.Ю., Лапидус А.Л., Казанский В.Б. Изучение влияния реакционной среды на состояние кобальта в катализаторе 10% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтеза алифатических углеводородов из CO и H<sub>2</sub> методом ИК-спектроскопии // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 11. С. 2640–2643.
127. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Кондратьев Л.Т., Абрамова Т.В., Соминский С.Д. Синтез углеводородов из CO и H<sub>2</sub> на кобальт-карбонильных катализаторах, нанесенных на алюмосиликат // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1988. № 5. С. 994–998.
128. Хоанг Ч.И., Крылова А.Ю., Салехуддин С.М., Лапидус А.Л. Свойства Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub> // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 9. С. 2026–2029.
129. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Козлова Г.В., Кондратьев Л.Т., Мышенкова Т.Н. Влияние метода приготовления кобальтовых катализаторов на их свойства в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub> // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 5. С. 995–998.
130. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Капур М.П., Леонгардт Е.В., Фасман А.Б., Михайленко С.Д. Синтез углеводородов из CO и H<sub>2</sub> в присутствии Со–Ru- и Со–Pd-катализаторов, содержащих оксид алюминия // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1992. № 1. С. 60–64.
131. Лапидус А.Л., Будцов В.С., Кулей Т.Е., Елисеев О.Л., Тишикова Л.А. Синтез углеводородов из CO и H<sub>2</sub>: промотирование Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора благородными металлами // Химия твердого топлива. 2007. № 1. С. 32–34.
132. Smith R., Asaro M. Fuels of the future. Technology intelligence for gas to liquids strategies. SRI: Menlo Park, CA. 2005.
133. Sie S.T. Process development and scale-up. IV. Case history of the development of a Fischer–Tropsch synthesis process // Rev. Chem. Eng. 1998. V. 14. № 2. P. 109–157. <https://doi.org/10.1515/REVCE.1998.14.2.109>
134. Sie S.T., Senden M.M.G., van Wechem H.M.W. Conversion of natural gas to transportation fuels via the Shell Middle Distillate Synthesis process (SMDS) // Catal. Today. 1991. V. 8. № 3. P. 371–394. <https://doi.org/10.1016/0920-5861%2891%2980058-H>
135. Schrauwen F.J.M. Shell Middle Distillate Synthesis (SMDS) process, Handbook of Petroleum Refining Process / Ed. R.A. Meyers. N.Y.: McGraw-Hill, 2004. P. 15–25.
136. Eilers J., Posthuma S.A., Sie S.T. The Shell middle distillate synthesis process (SMDS) // Catal. Lett. 1990. V. 7. P. 253–269. <https://doi.org/10.1007/BF00764507>
137. Sie S.T. Process for the preparation of hydrocarbons // Patent US № 4594172. 1986.
138. Minderhoud J.K., Sie S.T. Process for the preparation of middle distillates from syngas // Patent US № 4594468. 1986.
139. <https://www.shell.com.qa/about-us/projects-and-sites/pearl-gtl.html>
140. Collings J. Mind over matter. The sasol story: A half-century of technological innovation. Johannesburg: Sasol, 2002.
141. <https://www.ogj.com/refining-processing/article/17281021/qatar-starts-commercial-scale-oryx-gtl-plant>
142. Espinoza R.L., Steynberg A.P., Jager B., Vosloo A.C. Low temperature Fischer-Tropsch synthesis form a Sasol perspective // Appl. Catal. A: Gen. 1999. V. 186. P. 13–26. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00161-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00161-1)
143. <https://www.news24.com/business/sasol-ships-gtl-reactors-20050329>
144. <https://www.engineeringnews.co.za/article/nigerian-gtl-project-starts-production-2014-10-24>
145. Ajagbe O., Moghanloo R.G., Small-Scale GTL, A Sustainable Alternative for Production of Transport Fuels in The U.S., SPE Annu. Technical Conf. and Exhib., Dallas, Texas, USA, September 2018. SPE-191549-MS. <https://doi.org/10.2118/191549-MS>
146. GGFR Technology Overview — Utilization of Small-Scale Associated Gas <https://documents1.worldbank.org/curated/en/469561534950044964/pdf/GGFR-Technology-Overview-Utilization-of-Small-Scale-Associated-Gas.pdf> (дата обращения: 15.10.2025)
147. GTL Agreement with Petrobras and Partners <https://www.modec.com/news/2010/20100304.html> (дата обращения: 15.10.2025)