

УДК 541.128:13:542.91:547.211.547.214

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ КОБАЛЬТА В КОМПОЗИТНЫЙ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2015 г. Е. В. Кульчаковская¹, Е. Ю. Асалиева¹, К. О. Грязнов^{1, 3},
Л. В. Синева^{1, 2}, В. З. Мордкович^{1, 2}

¹Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Московская область, г. Троицк

²ООО “ИНФРА Технологии”, Москва

³Московский государственный университет тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

E-mail: e.kulchakovskaya@tisnum.ru

Поступила в редакцию 26.06.2014 г.

Показано, что способ введения кобальта в гранулированный композитный катализатор на основе цеолита НВ влияет на показатели и состав продуктов синтеза Фишера–Тропша. Установлено, что введение скелетного кобальта в состав катализатора влажным смешением позволяет получить более высокую производительность по углеводородам (УВ) C_{5+} . Наиболее селективным был катализатор, полученный пропиткой цеолитсодержащих гранул, а наибольшей удельной активностью обладал композит, в состав которого влажным смешением введен пропиточный порошковый катализатор Со/НВ. Показано, что высокая удельная активность не обеспечивает высокой производительности в образовании УВ C_{5+} , а для обеспечения высокой производительности катализатора необходимо сформировать гранулы, обладающие теплопроводностью и развитой пористой системой для оптимизации тепло- и массообмена.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, кобальтовый катализатор, цеолит, композитный катализатор, скелетный кобальт.

DOI: 10.7868/S0028242115010086

Технология получения синтетической нефти и топлив из газа – так называемая технология GTL – привлекает все большее внимание как альтернатива использованию истощающихся запасов нефти. Актуальность технологии GTL возрастает в связи с необходимостью решения экологических проблем, связанных с повышением требований к качеству моторных топлив и культуре добычи сырья для их производства [1–2].

Перспектива широкого внедрения GTL основана на совершенствовании всех технологических стадий процесса, в частности, реализации процесса Фишера–Тропша без применения последующей стадии гидрокрекинга для одностадийного получения синтетической нефти из смеси СО и H_2 и увеличении удельной производительности катализаторов [2–3]. Синтетическая нефть (смесь синтетических УВ, выкипающих до 400°C, не содержащая серы и ароматических УВ) предпочтительней для рентабельной транспортировки от отдаленных месторождений, чем газ.

Немаловажное значение имеет технологическое оформление стадии синтеза Фишера–Троп-

ша, в частности, тип реактора. Наиболее простыми в изготовлении и эксплуатации считаются реакторы со стационарным слоем гранулированного катализатора. Однако применение таких реакторов требует решения проблемы отвода тепла этой реакции, отличающейся высокой экзотермичностью. Решения могут касаться как конструктивных особенностей аппарата, так и особенностей гранулированного слоя, например высокая теплопроводность гранул.

Перспективными катализаторами для синтеза Фишера–Тропша являются кобальтовые катализаторы, в присутствии которых практически не образуются кислородсодержащие соединения и ароматические УВ [2–4]. В промышленности и лабораторной практике в настоящее время применяют в основном нанесенные кобальтовые системы, однако для синтеза Фишера–Тропша можно также использовать скелетные кобальтовые катализаторы (кобальт Ренея) [5–10], свойства которых отличаются от свойств нанесенных систем.

Металлическая фаза, преобладающая в скелетных катализаторах Ренея, обеспечивает такое преимущество, как высокую теплопроводность, в то время как перегревы нанесенного катализатора приводят к укрупнению кристаллитов кобальта, снижению производительности и селективности образования целевых продуктов.

Традиционные носители кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша – оксиды Al, Si, Ti, Mg, Zn и некоторых других металлов. В их присутствии образуются преимущественно насыщенные УВ линейного строения с высоким содержанием продуктов с числом атомов С выше 19 (более 10%) [2–4], требующих дальнейшей переработки. Для реализации технологии GTL без стадии облагораживания высокомолекулярных продуктов необходимо использовать другие носители или их компоненты, например цеолиты, характеризующиеся наличием кислотных центров, на которых могут протекать превращения этих высокомолекулярных продуктов.

В одностадийном синтезе Фишера–Тропша с получением компонентов моторных топлив предлагается много вариантов использования цеолитов. Например, авторы [11] предлагают систему последовательно соединенных реакторов синтеза Фишера–Тропша и гидрокрекинга для совместного проведения этих процессов. В первом (верхнем) реакторе проводят непосредственно синтез Фишера–Тропша в присутствии нанесенного на силикагель кобальтового катализатора, во втором (нижнем) – крекинг тяжелых фракций углеводородов в присутствии Pd, нанесенного на цеолиты Beta и USY пропиткой и ионным обменом.

Авторы [12] предлагают свое решение селективного получения изопарафинов по методу Фишера–Тропша – катализатор на основе $7\%Co/Al_2O_3$, заключенный в оболочку цеолита HB гидротермальным синтезом. А авторы ряда работ [13–16] полагают, что для получения разветвленных парафинов перспективны гибридные или бифункциональные катализаторы, полученные введением металлов VIII группы в высококремнеземные цеолиты. К таким системам относятся и гранулированные композитные катализаторы, описанные в [10, 17–20].

Цель данной работы – изучение влияния способа введения кобальта в гранулированный композитный катализатор на основе цеолита HB на основные характеристики синтеза Фишера–Тропша и состав продуктов синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы, исследованные в настоящей работе, были приготовлены в соответствии с техническими приемами, описанными в патентах [17–19]. Носители представляют собой гранулы

пористого наноструктурированного композитного материала, состоящего из цеолита HB, металлического алюминия в виде чешуек и связующего – бемита. Гранулы изготовлены экструзией пасты, полученной смешением порошков цеолита, алюминия и бемита с 10%-ным раствором азотной кислоты и триэтиленгликолем. После экструзии гранулы высушивали и прокаливали на воздухе в интервале температур 20–400°C.

В качестве активного компонента использовали кобальт. В образец S активный компонент вводили 2-стадийной пропиткой водным раствором $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ гранулированного носителя, содержащего цеолит HB ($SiO_2/Al_2O_3 = 38$, Zeolyst), металлический алюминий (Русал) и бемит (Sasol). После каждой пропитки полупродукт прокаливали в токе воздуха при 250°C в течение 1 ч.

При приготовлении образца SS в пасту до формования методом влажного смешения вводили порошковый катализатор 53%Co/HB, полученный 4-стадийной пропиткой мелкодисперсного порошка цеолита HB водным раствором $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с промежуточным прокаливанием в токе воздуха при 250°C в течение 1 ч.

В образец SS1 на стадии приготовления пасты методом влажного смешения вводили высокодисперсный скелетный кобальт, полученный из сплава CoAl (Co : Al = 69 : 31, 100 меш, Alfa Aesar) по методике, описанной в [21]. Во всех случаях пасту выдавливали поршневым экструдером через фильеру диаметром 2.5 мм. Экструдат выдерживали на воздухе, сушили, прокаливали, затем измельчали до длины гранул 2.5–3 мм. Состав всех композитов приведен в табл. 1.

На рисунке приведены микрофотографии поверхности всех композитов, полученные методом растровой электронной микроскопии. Химический состав тех или иных областей, отраженных на электронных микрофотографиях, определен при помощи энергорассеивающей рентгеновской спектроскопии (EDS) [22].

На поверхности всех образцов хорошо видны чешуйки металлического алюминия. Фото а) показывает, что и чешуйки и остальная поверхность гранул S, полученных пропиткой, покрыта частицами оксида Co, придающими чешуйкам матовый оттенок. На фото б) хорошо видны частицы порошкового катализатора 53%Co/HB, расположенного между чешуйками алюминия на поверхности образца SS. На поверхности композита SS1 между чешуйками алюминия можно видеть светлые и темные частицы соответственно цеолита и скелетного кобальта (фото в)).

Синтез проводили в проточном стальном реакторе с внутренним диаметром 10 мм. В реактор загружали 2.5 см³ катализатора. Перед началом реакции активировали в токе водорода, подаваемом

Таблица 1. Способ введения активного компонента и состав композитных гранулированных катализаторов

Образец	Кобальт				Содержание в грануле, мас. %		
	исходное соединение	способ введения	содержание, мас. %		НВ	алюми- ний	Al ₂ O ₃ из связующего
			на цеолите	в грануле			
S	Co(NO ₃) ₂	пропитка гранул, содержащих цеолит	20	20	25	41	14
SS	Co(NO ₃) ₂	пропитка порошка цеолита с последующим гранулированием	53	17	14	51	18
SS1	скелетный Co	влажное смешение	0	21	10	51	18

мого с объемной скоростью 3000 ч⁻¹ при 400°C и 0.1 МПа в течение 1 ч.

После активации катализатор разрабатывали в токе синтез-газа, поднимая температуру от 170 до 228–235°C на 3–10°C каждые 6 ч. Давление синтез-газа 2 МПа. Синтез-газ (мольное соотношение Н₂: СО = 2, в состав смеси вводили 5 мол. % N₂ в качестве внутреннего стандарта) подавали с объемной скоростью 1000 ч⁻¹ (в режиме разработки – подъема и оптимизации температуры) и увеличивали до 4000 ч⁻¹ (в режиме оптимизации производительности). В процессе оптимизации производительности при подъеме скорости синтез-газа на каждые 1000 ч⁻¹ повышали температуру синтеза на 3°C.

Состав газообразных и жидких продуктов определяли хроматографически. Анализ исходной смеси и газообразных продуктов (СН₄, СО₂, углеводороды С₂–С₄) проводили методом газо-адсорбционной хроматографии. Детектор – катарометр, газ-носитель – гелий, расход газа – 20 мл/мин. Для разделения СО и СН₄ использовали колонку 3 м × 3 мм с молекулярными ситами СаА, для разделения СО₂ и УВ С₂–С₄ – колонку с НавеСер (3 м × 3 мм). Режим – темпера-

турно-программированный (60–200°C, скорость нагрева 10°C/мин).

Состав жидких УВ С₅₊ определяли методом ГЖХ. Детектор – ПИД, газ-носитель гелий (расход газа 30 мл/мин); колонка капиллярная, длиной 50 м; неподвижная фаза DB-Petro, режим температурно-программированный (50–270°C, скорость нагрева 4°C/мин).

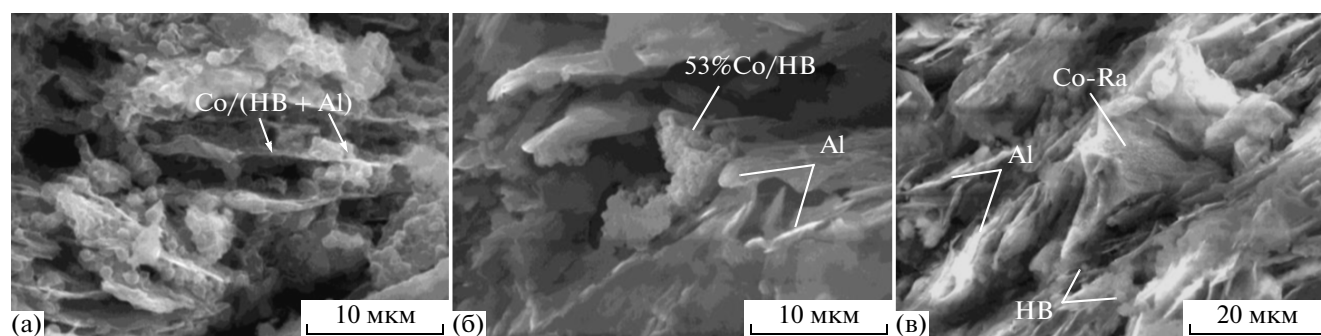
Вероятность роста углеводородной цепи рассчитывали из молекулярно-массового распределения Шульца–Флори–Андерсона по уравнению Флори:

$$W_n = (1 - \alpha)^2 n \alpha^{n-1},$$

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все испытанные катализаторы были активны в синтезе УВ С₅₊ из СО и Н₂ (табл. 2). Сравнение проводили при конверсии СО 60–70%. Следует отметить, что в присутствии S и SS1 такая конверсия была получена при 237°C, а в присутствии SS – при 247°C.



Электронные микрофотографии поверхности композитов S (а), SS (б), SS1 (в).

Таблица 2. Основные показатели синтеза Фишера–Тропша и состав углеводородов C_{5+} (скорость синтез-газа 4000 л/ч)

Показатель	Образец		
	S	SS	SS1
Температура, °C	237	247	237
Конверсия CO, %	64	63	70
Активность, мкмоль CO/с/г Co	55	93	84
Производительность, г C_{5+} /кг Кат/ч	363	425	466
Селективность C_{5+} , %	66	57	55
Селективность CH_4 , %	19	25	18
Выход C_2-C_4 , г/м ³	17	22	35
Выход CO_2 , г/м ³	6	6	7
Состав углеводородов C_{5+} , мас. %:			
олефины	36	32	37
<i>n</i> -парафины	33	50	43
изопарафины	31	18	20
C_5-C_{10}	84	80	80
$C_{11}-C_{18}$	16	20	19
C_{19+}	0	0	1
<i>a</i>	0.65	0.69	0.73

Наибольшая удельная активность была получена в присутствии образца SS на основе порошкового катализатора 53%Co/НВ – 93 мкмоль CO/с/г Co, а наименьшая – в присутствии пропиточного композита S – 55 мкмоль CO/с/г Co (табл. 2). Однако высокая удельная активность не способствовала получению наибольшей производительности, которая в присутствии образца SS составила 425 г C_{5+} /кг Кат/ч. Наибольшая производительность (466 г C_{5+} /кг Кат/ч) была получена в присутствии композита SS1 на основе скелетного Co, что может быть связано с улучшенной теплопроводностью гранулы благодаря возможности получения единой сети активного и теплопроводящего компонентов катализатора при использовании высокодисперсного скелетного металла.

Интересно отметить, что наиболее производительный катализатор SS1 характеризовался низкой селективностью образования углеводородов C_{5+} , которая не превысила 55% (табл. 2). При этом наиболее селективным в синтезе целевого продукта был пропиточный композит S, в присутствии которого селективность образования УВ C_{5+} достигала 66%.

Наибольшей селективностью образования (25%) главного побочного продукта – метана отличался катализатор SS, содержащий 53%Co/НВ (табл. 2). Вероятно, это связано с образованием больших кластеров Co на поверхности цеолита при 4-стадийном способе нанесения активного металла [4, 23]. Селективность образования CH_4 в

присутствии двух других композитов была заметно ниже и составляла 18–19%.

Выход других побочных продуктов синтеза – УВ C_2-C_4 – увеличивался в ряду S (17 г/м³) < SS (22 г/м³) < SS1 (35 г/м³), который совпадает с рядом снижения доли цеолита в катализаторе (табл. 1, 2). Однако было бы поспешно делать выводы о наличии корреляции между выходом продуктов C_2-C_4 и долей цеолита в катализаторе, поскольку на поверхности бифункционального композита может существовать как минимум 2 пути образования этих продуктов: непосредственно из CO и H_2 и в результате крекинга продуктов синтеза Фишера–Тропша. Поэтому более вероятным кажется предположение, что цеолит в составе SS1, не покрытый кобальтом при пропитке, несмотря на меньшее количество, будет активной во вторичных превращениях УВ C_{5+} , чем и объясняется высокий выход УВ C_2-C_4 .

Из данных табл. 2 очевидно, что выход CO_2 не зависит от типа и способа введения Co в композит, по крайней мере, в выбранных для сравнения условиях, и составляет 6–7 г/м³.

Состав УВ C_{5+} также зависит от способа введения кобальта в композит (табл. 2). Так, наименьшее количество олефинов C_{5+} содержалось в продуктах, полученных в присутствии катализатора SS на основе порошка 53%Co/НВ (32%). Вероятно, это связано с увеличением вклада реакции гидрирования на крупных кристаллитах кобаль-

та, образовавшихся при многократной пропитке цеолита. В присутствии этого образца образовывалось и наибольшее количество *n*-парафинов C_{5+} (50%), а доля изопарафинов в УВ C_{5+} была наименьшей (18%), что также может быть объяснено высоким содержанием кобальта на цеолите, которое снижает вероятность доступа олефинов для изомеризации на цеолите [16, 23–27].

Наименьшее количество *n*-парафинов C_{5+} и наибольшее – изопарафинов C_{5+} образовывалось в присутствии пропиточного образца S: соответственно 33 и 31%. По-видимому, в пропиточном катализаторе расстояние между металлосодержащими и цеолитными центрами меньше, и, следовательно, больше вероятность протекания изомеризации, поэтому в его присутствии доля изопарафинов в продуктах C_{5+} наибольшая. К похожему выводу о том, что активность бифункциональной каталитической системы коррелирует с близостью активной в синтезе Фишера–Тропша фазы кобальта и кислотностью цеолита пришли авторы, изучавшие сочетание кислотности цеолита HZSM-5 и кобальта в синтезе Фишера–Тропша (260°C, 10 атм, $H_2/CO = 1.25–2.25$) [27].

В присутствии композита SS1 на основе скелетного кобальта, в котором частицы цеолита не покрыты кобальтом, а располагаются рядом, образуются УВ C_{5+} , содержащие 43% *n*-парафинов и 20% изопарафинов (табл. 2). Вероятно, в присутствии этого катализатора реакции превращений углеводородов C_{5+} на цеолите вносят наибольший вклад благодаря меньшему расстоянию между активным компонентом и цеолитом. Из литературных данных известно, что на кислотных центрах цеолитов в H-форме могут протекать реакции крекинга [30–31], алкилирования [31–33], олигомеризации [34], перераспределения водорода [32, 35–38], изомеризации [31, 38]. Возможно, полученный групповой состав УВ C_{5+} является результатом этих реакций, а вклад каждой из них определяется количеством металлических и цеолитных центров, их доступностью и взаимным расположением.

Фракционный состав УВ C_{5+} отличался в меньшей степени: так в присутствии композитов SS и SS1 образовывалось 80% фракции $C_5–C_{10}$ и 19–20% фракции $C_{11}–C_{18}$ (табл. 2). В присутствии пропиточного катализатора S образовывалось 84 и 16% соответственно фракций $C_5–C_{10}$ и $C_{11}–C_{18}$. Возможно, что в этом случае активно протекает вторичная реакция изомеризации олефинов на близкорасположенных центрах цеолита.

Наименьшая вероятность роста углеродной цепи была получена в присутствии пропиточного катализатора S – 0.65 (табл. 2). Можно предположить, что в этом композите расстояние между металлосодержащими и цеолитными центрами мень-

ше, и, следовательно, больше вероятность протекания крекинга на цеолитной составляющей. Вероятность роста цепи несколько выше – 0.69 – характеризовала продукты C_{5+} , полученные в присутствии образца SS на основе порошкового катализатора 53%Co/HB, вероятно, благодаря меньшей доступности центров крекирования, закрытых большим количеством кобальта. Наибольшая вероятность роста цепи была получена в присутствии SS1 на основе скелетного кобальта, возможно, благодаря протеканию бимолекулярных реакций на кислотных центрах цеолита [31–34], доступ к которым легче, чем в случае нанесения кобальта пропиткой.

Из вышеизложенного очевидно, что композит SS на основе порошкового катализатора 53%Co/HB обладает наибольшей удельной активностью (93 мкмоль CO/с/гCo), однако его селективность в образовании метана также наибольшая – 25%. Наибольшей селективностью в образовании целевого продукта (66%) характеризуется пропиточный образец S, но при этом его производительность и удельная активность наименьшие (соответственно 363 г C_{5+} /кг Кат/ч и 55 мкмоль CO/с/гCo). Наибольшей производительностью (466 г C_{5+} /кг Кат/ч) отличается композит SS1 на основе скелетного кобальта, однако его селективность в образовании УВ C_{5+} является наименьшей – 55%, а выход УВ $C_2–C_4$ – наибольшим (35 г/м³).

Таким образом, наиболее активный катализатор не обладал высокой производительностью. Т.е. для получения высокопроизводительного гранулированного катализатора, помимо активности, необходимо оптимальное сочетание тепло- и массообмена в грануле [3, 39]. Поскольку все представленные образцы содержат не менее 41% металлического алюминия для обеспечения теплопроводности не менее 4 Вт/(м К) [40], то дело не только в его количестве, но и в том, насколько близко друг к другу расположены алюминий и активные центры. Таким образом, чем ближе друг к другу кобальт и алюминий, как в образце S, тем теплоотвод представляется более полным, и как результат – высокая селективность образования углеводородов C_{5+} . С точки зрения организации массопереноса в грануле более близким к оптимальной кажется образец SS1 на основе скелетного кобальта: в его присутствии получена наибольшая производительность. Наименее оптимизированным с точки зрения тепло- и массопереноса представляется композит SS на основе порошкового катализатора 53%Co/HB: при высокой удельной активности его производительность и селективность были не самыми высокими.

Состав УВ C_{5+} также зависит от способа введения активного компонента: наиболее легкие продукты, обогащенные не только олефинами, но и изомерами, образуются в присутствии пропиточ-

ных гранул образца S, а обогащенные линейными насыщенными парафинами – в присутствии композита SS на основе порошкового катализатора 53%Co/НВ. Наибольшей вероятностью роста цепи характеризуются УВ C₅₊, полученные в присутствии катализатора SS1 на основе скелетного кобальта.

Таким образом, установлено, что способ введения кобальта в композитный катализатор влияет на основные показатели и состав продуктов синтеза Фишера–Тропша. Варьирование способа введения кобальта поможет в будущем провести оптимизацию с целью создания промышленных катализаторов, предназначенных для производства определенного целевого продукта, например, обогащенного изопарафинами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В.С. // Катализ в промышленности. 2004. № 5. С. 54.
2. Peter M. Maitlis, Arno de Klerk (eds.) Greener Fischer–Tropsch Processes. Germany, Weinheim Wiley–VCH, 2013. P. 372.
3. Хасин А.А. // Газохимия. 2008. № 2. С. 28.
4. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692.
5. Михайленко С.Д., Леонгард Е.В., Фасман А.В., Крылова А.Ю., Куклин Б.В., Лapidус А.Л. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 1. С. 104.
6. Wang F.Y., Lu D.X., Peng S.Y. // Proc. Int. Tech. Conf. Coal Util. Fuel Syst. / Coal & Slurry Technology Association. 1995. 20th. P. 489–498.
7. Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Sineva L.V., Koveal R.J., Daage M.A. / Patent US 6531 518 B1. 2003.
8. Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Sineva L.V., Koveal R.J., Daage M.A. / Patent US 6706661 B1. 2004.
9. Schuetz P., Burmeister R., Despeyroux B., Moesinger H., Krause H., Deller K. / Patent US 553669. 1996.
10. Sineva L.V., Mordkovich V.Z., Khatkova E.Yu. // Mendeleev Commun. 2013. V. 23. P. 44.
11. Liu Z., Li X., Asami K., Fujimoto K. // Fuel Process. Technol. 2007. V. 88. P. 165.
12. Li X., He J., Meng M., Yoneyama Y., Tsubaki N. // J. Catal. 2009. V. 265. P. 26.
13. Guczi L., Stefler G., Koppány Z., Borkó L. // React. Kinet. Catal. Lett. 2001. V. 74. № 2. P. 259.
14. Wei M., Okabe K., Arakawa H., Teraoka Y. // New J. Chem. 2002. V. 26. P. 20.
15. Yan Q., Doan P.T., Toghiani H., Gujar A.C., White M.G. // J. Phys. Chem. 2008. V. 112. P. 11847.
16. Espinosa G., Domínguez J.M., Morales-Pacheco P., Tobon A., Aguilar M., Benítez J. // Catal. Today. 2011. V. 166. P. 47.
17. Мордкович В.З., Синева Л.В., Соломоник И.Г., Ермолаев В.С., Митберг Э.Б. // Пат. 2405625 РФ 2010.
18. Мордкович В.З., Синева Л.В., Соломоник И.Г., Ермолаев В.С., Митберг Э.Б. // Пат. 2414300 РФ 2011.
19. Соломоник И.Г., Мордкович В.З., Ермолаев В.С., Синева Л.В., Митберг Э.Б. // Пат. 2422202 РФ 2011.
20. Синева Л.В., Мордкович В.З., Ермолаев В.С., Ермолаев И.С., Митберг Э.Б., Соломоник И.Г. // Катализ в промышленности. 2012. № 6. С. 13.
21. Хухрик А.В. Синтез углеводородов из СО и Н₂ на скелетных кобальтовых катализаторах: дис. канд. хим. наук. ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, М., 2001. 129 с.
22. Brundle C. R., Evans Ch. A., Wilson Sh. Encyclopedia of Materials Characterization. Gulf Professional Publishing. 1992. P. 751.
23. Ma W., Jacobs G., Sparks D.E., Gnanamani M.K., Pendyal V.R.R., Yen C.H., Klettlinger J.L.S., Tomsik T.M., Davis B.H. // Fuel. 2011. V. 90. P. 756.
24. Fischer N., Steen Van E., Claeys M. // J. of Catal. 2013. V. 299. P. 67.
25. Prieto G., Martinez A., Concepciyon P., Moreno-Tost R. // J. Catal. 2009. V. 266. P. 129.
26. Khodakov A.Y. // Catal. Today. 2009. V. 144. P. 251.
27. Breejen J.P., Radstake P.B., Bezemer G.L., Bitter J.H., Froseth V., Holmen A., Jong K.P.d. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 7197.
28. Sartipi S., Dijk J. E., Gascon J., Kapteijn F. // Appl. Catal. A: Chem. 2013. V. 456. P. 11.
29. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 11. С. 1032.
30. Cejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and Catalysis. Avellino Corma and Stacey Zones // Copyright 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2010. P.881.
31. Bouchy C., Hastoy G., Guillon E., Martens J.A. // Oil & Gas Sci. and Tech. 2009. V. 64. №1. P. 91.
32. Poutsma M.L. In: Zeolite Chemistry and Catalysis / Ed. Rabo A., Am. Chem. Soc. Monography. Washington. 1976. V.171. P. 437.
33. Šimáček P., Kubicka D., Pospíšil M., Rubáš V., Hora L., Šebor G. // Fuel. 2013. V. 105 P. 432.
34. Tsubaki N., Fujimoto K. // Fuel Process. Technol. 2000. V. 62. P. 173.
35. Li X., Luo M., Asami K. // Catal. Today. 2004. V. 89. P. 439.
36. Sartipi S., van Dijk J., Gascon J., Kapteijn F. // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 456. P. 11.
37. Li X., Asami K., Luo M., Michiki K., Tsubaki N., Fujimoto K. // Catal. Today. 2003. V. 84. P. 59.
38. Villegas J.I., Kumar N., Heikkilä T., Lehto V.-P., Salmi T., Murzin D. Yu. // Chem. Eng. J. 2006. V. 120. P. 83.
39. Fischer–Tropsch Technology. Stud. Surf. Sci. Catal. / Ed. By Dry M., Steynberg A. Amsterdam: Elsevier, 2004. P. 700.
40. Derevich I.V., Ermolaev V.S., Mordkovich V.Z. // Proceedings of the 14th International Heat Transfer Conference (IHTC 14). August 8–13, 2010. Washington, DC, USA. P.1.