

УДК 542.97;544.478.4;544.476

ВЛИЯНИЕ РЕНИЯ НА СИНТЕЗ ФИШЕРА–ТРОПША В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛЬТ-ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2017 г. Е. Ю. Асалиева^{1, 2, *}, Е. В. Кульчаковская¹, Л. В. Синева^{1, 3}, В. З. Мордкович^{1, 3}

¹Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк Московской обл., Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия

³ООО “ИНФРА Технологии”, Москва, Россия

*E-mail: e.asalieva@tisnum.ru

Поступила в редакцию 26.04.2016 г.

Установлено влияние способа введения и содержания рения на основные показатели синтеза Фишера–Тропша и состав образующихся углеводородов в присутствии кобальтовых катализаторов на композитном цеолитсодержащем носителе.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, кобальтовый катализатор, рений, цеолитные катализаторы.

DOI: 10.7868/S0028242117020046

Кобальт часто применяют в качестве активного металла на втором этапе технологии GTL (gas-to-liquid) – синтезе Фишера–Тропша (СФТ), направленном на получение длинноцепочечных углеводородов из синтез-газа (смесь CO и H₂) [1–3]. Обычно кобальт распределяют на носителе, обладающем развитой поверхностью; при этом практически невозможно избежать взаимодействия активного металла с носителем [4]. Это может привести к тому, что в результате термических обработок при получении и активации катализатора часть кобальта теряет активность в СФТ. Именно поэтому большое количество исследований посвящено снижению степени взаимодействия металл–носитель [4–12]. Для этого в катализатор вводят небольшие количества промотора – как правило, благородного металла, в частности, рения [5–21]. Природа его влияния на нанесенные кобальтовые катализаторы до сих пор спорна. Хилмен и соавторы [11] полагают, что для промотирования не обязателен непосредственный контакт между частицами кобальта и рения и что снижение степени взаимодействия кобальт–носитель происходит через стадию переноса водорода. Другие авторы [12] утверждают, что атомы рения находятся внутри объемных частиц кобальта, подтверждая это данными EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure – протяженная тонкая структура рентгеновских спектров поглощения).

Кроме того, рений может оказывать влияние на поведение каталитической системы: способствовать переносу водорода [13], увеличивать степень восстановления кобальта [14] и препятство-

вать образованию сажи [15]. Обычно активность катализатора в СФТ возрастает при введении рения, однако это может быть связано с более равномерным распределением частиц кобальта [5, 13–15]. Бертоле и соавторы [14] делают вывод, что промотирование рением кобальтового катализатора с массовым соотношением Re/Co = 0.1 не оказывает влияния на активность, а также селективность образования углеводородов C₅₊ и CH₄ в СФТ. Аналогичные результаты были получены и в других работах [5, 13]. Однако авторы работ [16–18] наблюдали увеличение селективности образования длинноцепочечных углеводородов при введении рения в катализатор Co/Al₂O₃. Авторы [22] предполагают, что рений обладает собственной гидрирующей функцией и потенциально может катализировать вовлечение в реакцию α-олефинов, увеличивая выход насыщенных углеводородов. Авторы [15] сравнивали поведение непромотированных и промотированных кобальтовых катализаторов (в качестве носителей использовали Al₂O₃, SiO₂ и TiO₂) и установили, что введение рения приводит к увеличению селективности образования углеводородов C₅₊ в присутствии образцов, нанесенных на SiO₂ и TiO₂. В работах [19, 20] наблюдали увеличение конверсии CO в СФТ при введении рения в катализатор Co/Al₂O₃. С другой стороны, авторы работы [21] отметили, что введение благородных металлов в состав кобальтовых катализаторов приводило к их ускоренной деактивации.

Одним из направлений в разработке новых технологий GTL в целом и в СФТ в частности является использование бифункциональных ката-

Таблица 1. Содержание и способ введения промотора

Образец	Содержание активного металла и промотора, мас. %		Способ введения активного металла и промотора		
	Co	Re	1 этап	2 этап	3 этап
Co/композит	20	–	Co(NO ₃) ₂	Co(NO ₃) ₂	–
03Re-Co/композит		0.3	NH ₄ ReO ₄	Co(NO ₃) ₂	Co(NO ₃) ₂
07Re-Co/композит		0.7	NH ₄ ReO ₄	Co(NO ₃) ₂	Co(NO ₃) ₂
1Re-Co/композит		1	NH ₄ ReO ₄	Co(NO ₃) ₂	Co(NO ₃) ₂
Co-03Re/композит		0.3	Co(NO ₃) ₂	Co(NO ₃) ₂	NH ₄ ReO ₄

лизаторов, позволяющих в одну стадию селективно получать из CO и H₂ синтетическую нефть, не содержащую тяжелых углеводородов [23–27]. Такие катализаторы совмещают в себе катализатор СФТ и катализатор, обладающий кислотными свойствами. В присутствии этих катализаторов углеводороды, образовавшиеся из синтез-газа на металлических центрах, или их интермедиаты могут подвергаться вторичным превращениям на кислотных центрах, например, крекингу. В работе [28] показано, что замена Co/SiO₂ на бифункциональный катализатор Co/HZSM-5 в СФТ (2.0 МПа, H₂/CO = 2) уже при 220°C позволяет снизить выход фракции C₁₀₊ с 72 до 29%, при этом выход C₅–C₉ увеличивается с 10 до 25%. Использование в СФТ кобальтовых катализаторов, содержащих цеолиты MCM-22, USY, ZSM-5 (1 МПа, 230°C, H₂/CO = 2) привело к увеличению выхода изопарафинов с 10 (в присутствии Co/Al₂O₃) до 50, 44 и 36% для цеолитных катализаторов соответственно [29]. Конверсия CO при этом была не ниже 55%. В работе [30] авторы, исследовавшие влияние типа цеолита (Hβeta и KA) на поведение кобальтового композитного катализатора в СФТ (1 МПа, 237–247°C, H₂/CO = 2), показали, что содержание *n*-парафинов в углеводородах C₅₊ снижается с 81 до 43% с увеличением кислотности цеолита, а изопарафинов и олефинов – увеличивается не менее, чем в 2 раза.

В некоторых работах предлагается использовать благородные металлы в качестве промоторов бифункциональных кобальтовых катализаторов, например рутений [31] или палладий [24]. Как правило, это приводит к снижению выхода олефинов. Промотирование кобальт-цеолитного катализатора рением исследовали в работах [17, 32, 33]. Авторы сравнили промотированные рением катализаторы Co/Al₂O₃ и Co/NaY и пришли к выводу, что ионы Re, в отличие от ионов Co, расположены в 6-членных окнах цеолита, а не в местах катионного обмена. Это приводит к тому, что Re и Co не образуют биметаллическую связь и, как следствие, Re не влияет на степень восстановления Co.

Таким образом, в присутствии кобальт-цеолитных катализаторов СФТ образуется большое количество олефинов, которые не всегда являются желаемыми продуктами. Снизить их выход можно, усиливая гидрирующую функцию катализатора и/или вовлекая в процесс рост углеводородной цепи.

Цель данной работы – изучение влияния рения на поведение кобальт-цеолитных катализаторов и состав образующихся углеводородов в синтезе из CO и H₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовленные и исследованные в работе катализаторы содержали 20 мас. % Co на композитном носителе и отличались только содержанием рения и/или способом его введения (табл. 1). Носители представляли собой гранулы пористого структурированного композитного материала, состоящего из металлического алюминия, цеолита H-BEA и связующего (бемита). Введение металлического Al в качестве теплопроводящей добавки в состав катализатора позволяет значительно улучшить его каталитические характеристики за счет увеличения теплопроводности [25–27]. Роль цеолита заключается в снижении молекулярной массы длинноцепочечных углеводородов, синтезированных на кобальтовых металлических центрах с образованием жидких углеводородов бензиновой и дизельной фракций [23, 25–27, 31].

Гранулы носителя были получены экструзией пасты, состоящей из однородной смеси порошков металлического алюминия (50 мас. %), цеолита H-BEA (30 мас. %) и бемита (20 мас. %) с пептизатором (HNO₃) и водно-спиртовым раствором триэтиленгликоля согласно методике с последующим высушиванием на воздухе [34].

Катализатор Co/композит (образец сравнения, не содержащий рения) был получен методом двукратной пропитки гранулированного композитного носителя водным раствором Co(NO₃)₂ · 6H₂O. После каждой пропитки образец нагревали в токе воздуха до 250°C и выдерживали 1 ч.

Катализаторы 03Re-Co/композит, 07Re-Co/композит и 1Re-Co/композит были получены трехкратной пропиткой гранулированного композитного носителя и отличались содержанием рения. На первом этапе носитель был пропитан водным раствором NH_4ReO_4 , на втором и третьем этапах – водным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. После каждой пропитки образец нагревали в токе воздуха до 250°C и выдерживали 1 ч.

Катализатор Co-03Re/композит также был получен трехкратной пропиткой гранулированного композитного носителя. На первом и втором этапах носитель был пропитан водным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, на третьем этапе – водным раствором NH_4ReO_4 . После каждой пропитки образец нагревали в токе воздуха до 250°C и выдерживали 1 ч.

Значения площади поверхности приготовленных катализаторов были определены по данным низкотемпературной адсорбции азота на установке Autosorb-1C Quantachrome Instruments. Введение в состав катализатора 0.3 мас. % рения как на первом, так и на третьем этапе пропитки не приводило к заметному увеличению площади поверхности, которая составила 135–137 $\text{m}^2/\text{г}$ в присутствии образцов Co/композит, 03Re-Co/композит и Co-03Re/композит. Введение 0.7 и 1 мас. % рения привело к увеличению показателя до 143–145 $\text{m}^2/\text{г}$ в присутствии образцов 07Re-Co/композит и 1Re-Co/композит.

Синтез углеводородов проводили в проточном стальном реакторе с внутренним диаметром 10 мм. В реактор загружали 2.5 cm^3 катализатора. Перед началом каталитических испытаний катализатор активировали в токе водорода, подаваемого 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 (мольное соотношение $\text{H}_2 : \text{CO} = 2; 5$ мол. % N_2 в качестве внутреннего стандарта), подаваемого с объемной скоростью 1000 ч^{-1} при давлении 2 МПа. Температуру ступенчато поднимали со 170°C на $3\text{--}10^\circ\text{C}$ каждые 6 ч до достижения оптимальной температуры, которая составляла $210\text{--}228^\circ\text{C}$ в зависимости от состава катализатора. Оптимальной температурой считали ту, при которой была достигнута наибольшая производительность.

Производительность рассчитывали как количество жидких углеводородов в граммах, образовавшихся на 1 кг катализатора за 1 ч. Затем ступенчато поднимали объемную скорость потока газа до 6000 ч^{-1} с шагом 1000 ч^{-1} каждые 6 или 12 ч с одновременным подъемом температуры на $3\text{--}5^\circ\text{C}$, достигая наибольшей производительности при каждой скорости синтез-газа.

Анализ исходного синтез-газа и газообразных продуктов синтеза проводили методом газо-ад-

сорбционной хроматографии. Детектор – катарометр, газ-носитель – гелий, температурно-программируемый режим $60\text{--}200^\circ\text{C}$. Для разделения CO , N_2 и CH_4 использовали колонку с молекулярными ситами CaA, для разделения CO_2 и углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$ – колонку с фазой NayeSep . Содержание водорода – оставшееся до 100 мас. %.

Состав жидких углеводородов C_{5+} определяли методом ГЖХ. Детектор – ПИД, газ-носитель – гелий, температурно-программированный режим $50\text{--}270^\circ\text{C}$. Для разделения углеводородов использовали капиллярную колонку с неподвижной фазой DB-Petro длиной 50 м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все исследованные катализаторы активны в СФТ без заметной деактивации в течение 120 ч. В синтезе при 1000 ч^{-1} и оптимальной температуре конверсия CO снижалась в ряду Co/композит (80%) > 07Re-Co/композит (76%) > 03Re-Co/композит (70%) > 1Re-Co/композит (67%) \geq Co-03Re/композит (66%). Введение рения способствовало снижению оптимальной температуры синтеза на $10\text{--}18^\circ\text{C}$ (табл. 2). При увеличении объемной скорости подачи синтез-газа до 6000 ч^{-1} конверсия CO снижалась в присутствии всех образцов, образуя новый ряд: Co/композит (57%) \geq Co-03Re/композит (55%) > 07Re-Co/композит (51%) \geq 1Re-Co/композит (50%) \geq 03Re-Co/композит (36%).

В синтезе при оптимальной температуре и 1000 ч^{-1} производительность образцов снижалась в ряду 03Re-Co/композит (115 г/кг/ч) \geq Co/композит (109 г/кг/ч) = 07Re-Co/композит (109 г/кг/ч) \geq 1Re-Co/композит (102 г/кг/ч) \geq Co-03Re/композит (100 г/кг/ч). Введение в состав катализатора 0.3 мас. % рения перед нанесением кобальта приводило к некоторому увеличению производительности по углеводородам C_{5+} . Дальнейшее повышение концентрации промотора, а особенно нанесение рения поверх кобальта, способствовало некоторому снижению этого показателя. При увеличении объемной скорости подачи синтез-газа до 6000 ч^{-1} производительность увеличивалась в присутствии всех исследованных катализаторов, снижаясь в ряду: Co/композит (469 г/кг/ч) > 07Re-Co/композит (430 г/кг/ч) \geq Co-03Re/композит (422 г/кг/ч) \geq 1Re-Co/композит (420 г/кг/ч) \geq 03Re-Co/композит (259 г/кг/ч). При 6000 ч^{-1} нанесение 0.3 мас. % рения поверх кобальта, а также введение в первую пропитку носителя 0.7 и 1 мас. % промотора приводит к снижению этого показателя с 469 до 420–430 г/кг/ч, а введение в первую пропитку носителя 0.3 мас. % рения – к снижению производительности в 1.8 раза.

Таблица 2. Некоторые показатели СФТ

Образец	Оптимальная температура, °С	Конверсия CO, %	Производительность C ₅₊ , г/кг/ч	Селективность C ₅₊ , %	Селективность CH ₄ , %
1000 ч ⁻¹					
Co/композит	228	80	109	63	18
03Re-Co/композит	212	70	115	67	16
07Re-Co/композит	210	76	109	61	20
1Re-Co/композит	210	67	102	63	20
Co-03Re/композит	218	66	100	63	23
6000 ч ⁻¹					
Co/композит	243	57	469	61	22
03Re-Co/композит	245	36	259	50	29
07Re-Co/композит	225	51	430	59	23
1Re-Co/композит	230	50	420	58	23
Co-03Re/композит	233	55	422	53	26

Селективность образования углеводородов C₅₊ в синтезе при оптимальной температуре и 1000 ч⁻¹ составляла 61–67% в присутствии всех исследованных катализаторов и мало зависела от содержания рения и способа его введения в катализатор. Повышение скорости подачи синтез-газа привело к появлению значительных отличий. Так, селективность образования углеводородов C₅₊ снижалась в ряду: Co/композит (61%) ≥ 07Re-Co/композит (59%) ≥ 1Re-Co/композит (58%) ≥ Co-03Re/композит (53%) ≥ 03Re-Co/композит (50%). Промотирование катализатора 0.3 мас. % рения независимо от способа введения приводило к значительному снижению селективности образования целевого продукта.

Введение рения в состав катализатора, независимо от условий синтеза, в целом приводило к интенсификации метанообразования (табл. 2), что согласуется с результатами, полученными другими исследователями [26].

Состав углеводородов C₅₊, полученных в присутствии исследованных катализаторов при оптимальной температуре синтеза, зависел от объемной скорости подачи синтез-газа, количества рения и способа его введения (табл. 3). В условиях синтеза 1000 ч⁻¹ введение рения в состав катализатора практически всегда приводило к уменьшению содержания олефинов и изопарафинов и увеличению доли *n*-парафинов. При увеличении нагрузки по синтез-газу до 6000 ч⁻¹ закономерность в целом сохранялась, но проявлялась менее ярко.

Введение рения в состав катализатора также приводило к изменению фракционного состава образующихся углеводородов (табл. 3): по срав-

нению с катализатором, не содержащим рения, доля фракций C₅–C₁₀ и C₁₁–C₁₈ в целом уменьшалась, а фракция C₁₉₊ – увеличивалась в синтезе при 1000 ч⁻¹. Увеличение доли углеводородов фракции C₁₉₊ в присутствии промотированных катализаторов хорошо согласуется со сделанным в работах [16–18] предположением о том, что рений может способствовать росту доли высокомолекулярных углеводородов в продуктах СФТ. При увеличении объемной скорости синтез-газа до 6000 ч⁻¹ полученные продукты содержали 77–79% углеводородов C₅–C₁₀, 20–22% углеводородов C₁₁–C₁₈ и 1% углеводородов C₁₉₊ не зависимо от состава катализатора.

Стоит также отметить, что вода синтеза содержала незначительное количество оксигенатов: 57 ppm в присутствии непромотированного образца и образцов, содержащих 0.3 и 0.7 мас. % рения. Для образца, содержащего 1 мас. % рения, их количество составило 550 ppm.

Таким образом, увеличение количества введенного рения, а особенно нанесение его поверх кобальта, приводит к увеличению фракций C₁₁–C₁₈ и C₁₉₊ и снижению доли олефинов в продуктах C₅₊, что наиболее хорошо заметно в синтезе при объемной скорости синтез-газа 1000 ч⁻¹. Следует отметить, что количество олефинов в продуктах C₅₊ в большей степени зависело от содержания рения, чем от температуры синтеза: при увеличении содержания рения с 0.7 до 1% оно снизилось в 2 раза, хотя температура была одинаковой (210°C). Можно предположить, что при введении рения в кобальт-цеолитные катализаторы происходит гидрирование образующихся в процессе олефинов, что приводит к увеличению количе-

Таблица 3. Некоторые характеристики продуктов синтеза Фишера–Тропша

Образец	Оптимальная температура, °C	Групповой состав, мас. %			Фракционный состав, мас. %			α
		олефины	<i>n</i> -параф.	изопараф.	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	
1000 ч ⁻¹								
Co/композит	228	12	60	28	68	30	2	0.75
03Re-Co/композит	212	15	62	23	69	26	5	0.73
07Re-Co/композит	210	10	66	24	66	30	4	0.72
1Re-Co/композит	210	5	77	18	56	35	9	0.80
Co-03Re/композит	218	3	83	14	49	41	10	0.83
6000 ч ⁻¹								
Co/композит	243	40	36	24	77	22	1	0.70
03Re-Co/композит	245	42	35	23	79	20	1	0.71
07Re-Co/композит	225	36	44	20	77	22	1	0.71
1Re-Co/композит	230	34	41	25	78	21	1	0.71
Co-03Re/композит	233	34	44	22	77	22	1	0.71

ства *n*-парафинов в продукте [24–36]. Возможное усиление гидрирующей функции катализатора при введении рения косвенно подтверждается увеличением селективности метанообразования.

Снижение содержания олефинов также может быть объяснено участием α -олефинов в росте углеводородной цепи, как предлагалось авторами работы [22]. В этой работе было показано, что введение рения в кобальтовый катализатор приводит к усилению его полимеризационных свойств, а, следовательно, и увеличению выхода высокомолекулярных продуктов. Кроме того, рений способен блокировать центры цеолита, на которых могут протекать реакции крекинга высокомолекулярных продуктов.

Закономерности, выявленные при 1000 ч⁻¹, не были столь очевидными в синтезе при 6000 ч⁻¹. Вероятно это связано с переходом реакции из внутридиффузионной во внешнедиффузионную область при увеличении объемной скорости синтеза-газа (снижении времени контакта).

Таким образом, промотирование рением кобальт-цеолитных композитных катализаторов синтеза Фишера–Тропша оказывает влияние на основные каталитические показатели процесса, а также на групповой и фракционный состав образующихся углеводородов. Так, введение рения способствует снижению оптимальной температуры синтеза. Однако при этом увеличивается селективность образования метана, что особенно характерно для синтеза при 6000 ч⁻¹. Увеличение доли рения и его нанесение поверх кобальта приводит к снижению доли олефинов в продуктах C₅₊. При этом увеличивается доля углеводородов фракций C₁₁–C₁₈ и C₁₉₊.

Полученные данные могут быть объяснены сочетанием нескольких факторов: увеличением гидрирующей функции при введении рения в Со-цеолитный катализатор; участием α -олефинов в росте углеводородной цепи благодаря повышению полимеризационной активности катализатора при введении рения; а также блокировкой кислотных центров цеолита рением.

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки Российской Федерации за поддержку ТИСНУМ по Государственному заданию 3553.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dry M.E. // Catal. Today. 2002. V. 71. № 3–4. P. 3227.
2. Xiong J., Ding Y., Wang T., Yan L., Chen W., Zhu H., Lu Y. // Catal. Lett. 2005. V. 102. № 3. P. 265.
3. Bian G.Z., Mochizuki T., Fujishita N., Nomoto H., Yamada M. // Energy Fuels. 2003. V. 17. № 4. P. 799.
4. Spadaro L., Arena F., Granados M.L., Ojeda M., Fierro J.L.G., Frusteri F. // J. Catal. 2005. V. 234. № 2. P. 451.
5. Das T.K., Jacobs G., Patterson P.M., Conner W.A., Li J., Davis B.H. // Fuel. 2003. V. 82. № 7. P. 805.
6. Xiong J., Borg O., Blekkan E.A., Holmen A. // Catal. Commun. 2008. V. 9. № 14. P. 2327.
7. Jermwongratanachaia T., Jacobs G., Shafer W.D., Pendyala V.R.R., Ma W., Gnanamani M.K., Hoppsa S., Thomas G.A., Khalid B.K.S., Davis B.H. // Catal. Today. 2014. V. 228. P. 15.
8. Rygh L.E.S., Nielsen C.J. // J. Catal. 2000. V. 194. № 2. P. 401.
9. Mauldin C.H. // US Patent 4568663. 1986.

10. *Borg O., Hammer N., Eri S., Lindvag O.A., Myrstad R., Blekkan E.A., Ronning M., Rytter E., Holmen A.* // Catal. Today. 2009. V.142. № 1–2. P. 70.
11. *Hilmen A.M., Schanke D., Holmen A.* // Catal. Lett. 1996. V. 38. № 3. P. 143.
12. *Jacobs G., Chaney J.A., Patterson P.M., Das T.K., Davis B.H.* // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 264. № 2. P. 203.
13. *Mauldin C.H., Varnado D.E.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 2001. V. 136. P. 417.
14. *Bertole C.J., Mims C.A., Kiss G.* // J. Catal. 2004. V. 221. № 1. P. 191.
15. *Storsæter S., Borg O., Blekkan E.A., Holmen A.* // J. Catal. 2005. V. 231. № 2. P. 405.
16. *Schanke D., Eri S., Rytter E., Aaserud C., Hilmen A.M., Lindvag O.A., Bergene E., Holmen A.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 2004. V. 147. P. 301.
17. *Gucz L., Stefler G., Borko L., Koppány Z., Mizukami F., Toba M., Niwa S.* // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 246. № 1. P. 79.
18. *Bakken V., Rytter E., Swang O.* // Surf. Sci. 2011. V. 605. № 5–6. P. 513.
19. *Vada S., Hoff A., Adnanes E., Schanke D., Holmen A.* // Top. Catal. 1995. V. 2. № 1. P. 155.
20. *Schanke D., Veda S., Blekkan E.A., Hilman A.M., Hoff A., Holmen A.* // J. Catal. 1995. V. 156. № 1. P. 85.
21. *Jacobs G., Patterson P.M., Zhang Y., Das T.K., Li J., Davis B.H.* // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 233. № 1–2. P. 215.
22. *Lapidus A.L., Krylova A.Yu., Tsapkina M.V., Reizin A.V., Roslyakov S.V.* // Solid Fuel Chem. 2003. V. 3. P. 28.
23. *Sartipi S., van Dijk J.E., Gascon J., Kapteijn F.* // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 456. P. 11.
24. *Jin Yu., Yang R., Mori Y., Sun J., Taguchi A., Yoneyama Y., Abe T., Tsubaki N.* // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 456. P. 75.
25. *Грязнов К.О., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., Синева Л.В., Мордкович В.З., Третьяков В.Ф.* // АвтоГазоЗаправочный Комплекс и Альтернативное Топливо. 2015. Т. 94. № 1. С. 3.
26. *Синева Л.В., Мордкович В.З., Ермолаев В.С., Ермолаев И.С., Мутберг Э.Б., Соломоник И.Г.* // Катализ в промышленности. 2012. Т. 6. С. 13.
27. *Asalieva E.Yu., Sineva L.V., Zhukova E.A., Mordkovich V.Z., Bulychev B.M.* // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 10. P. 2371.
28. *Kang S.-H., Ryu J.-H., Kim J.-H., Prasad P.S.S., Bae J.W., Cheon J.-Y., Jun K.-W.* // Catal. Lett. 2011. V. 141. P. 1464.
29. *Ngamcharussrivichai C., Liu X., Li X., Vitidsant T., Fujimoto K.* // Fuel. 2007. V. 86. № 1–2. P. 50.
30. *Кривенцева Е.В., Грязнов К.О., Хатькова Е.Ю., Синева Л.В., Мордкович В.З.* // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 6. С. 9.
31. *Sartipi S., Alberts M., Santos V.P., Nasalevich M., Gascon J., Kapteijn F.* // ChemCatChem. 2014. V. 6. № 1. P. 142.
32. *Gucz L., Stefler G., Koppány Z., Borkó L.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2001. V. 74. № 2. P. 259.
33. *Gucz L., Stefler G., Schay Z., Kiricsi I., Mizukami F., Toba M., Niwa S.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 2000. V. 130. P. 1097.
34. *Мордкович В.З., Синева Л.В., Соломоник И.Г., Ермолаев В.С., Мутберг Э.Б.* // Патент РФ. 2414300. 2011.
35. *Cook K.M., Perez H.D., Bartholomew C.H., Hecker W.C.* // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 482. P. 275.
36. *Diehl F., Khodakov A.Y.* // Oil & Gas Science and Technology. 2009. V. 64. № 1. P. 11.