

УДК 547.261;544.478

ПОЛУЧЕНИЕ БЕНЗИНА ИЗ ПРОДУКТОВ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ТИПА MFI

© 2017 г. К. Б. Голубев*, М. В. Магомедова

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

**E-mail: konstantin.golubev@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 28.03.2017 г.

Исследован процесс синтеза бензина из продуктов парциального окисления метана – метанола и смеси метанол/вода в присутствии опытно-промышленных образцов цеолитных катализаторов со структурой типа MFI. Показано, что наличие значительного количества воды, по массе в 1.5–2 раза превосходящее количество метанола в смеси, приводит к повышенному газообразованию. Установлено, что примеси формальдегида и муравьиной кислоты снижают конверсию метанола и селективность образования бензина.

Ключевые слова: GTL-процессы, метанол, водно-метанольная смесь, бензин, цеолитный катализатор, конверсия метанола, селективность образования бензина, примеси формальдегида и муравьиной кислоты.

DOI: 10.7868/S0028242117050070

Появление новых технологий в газодобывающей отрасли привело к стремительному увеличению объема извлекаемых ресурсов природного газа, включая сланцевый газ и газ слабопроницаемых пород. Быстрый рост добычи сланцевого газа в США явился причиной снижения его цены по отношению к нефти почти в 5 раз, что укрепило интерес к освоению новых технологий синтеза углеводородов (УВ) и нефтехимических продуктов на базе природного газа, в частности жидких УВ – основы синтетических моторных топлив [1–5].

Все известные GTL-технологии основаны на получении синтез-газа паровой и/или окислительной конверсией метана. Далее можно выделить два основных маршрута превращения синтез-газа:

– синтез УВ по методу Фишера–Тропша, продуктами которого является широкая фракция углеводородов от C_1 до C_{100} , включая алифатические соединения, непредельные и кислородсодержащие соединения, что требует применения дополнительных стадий переработки [6, 7];

– синтез УВ из оксигенатов – метанола и диметилового эфира (ДМЭ) в качестве промежуточных продуктов [8–11].

Стадия получения синтез-газа является наиболее энергоемкой – на ее долю приходится около 60% операционных затрат и капиталовложений в производстве целевых продуктов. В связи с этим применение GTL-технологий экономиче-

ски целесообразно только при больших масштабах производства – 1–2 млрд m^3 газа в год. Создание эффективных малостадийных и малотоннажных технологий конверсии природного газа в жидкие УВ является наиболее актуальной проблемой мировой газохимии [12].

ИНХС РАН совместно с ИПХФ РАН и ИХФ РАН предложен способ прямого синтеза жидких УВ из природного газа, который предполагает использование технологии прямого некаталитического парциального окисления метана в метанол с последующим превращением последнего в синтетический бензин.

Стадия гомогенного окисления метана в метанол подробно изучена и описана в работах под руководством В.С. Арутюнова [13–15]. Показано, что парциальное окисление метана в оптимальных условиях позволяет получать метанол с содержанием до 5 об. % в газах окисления. Однако в силу высокой реакционной способности кислорода процесс сопровождается значительным образованием воды, масса которой превышает массу метанола в 1.5–2 раза. Кроме того, реакционная смесь может содержать некоторое количество формальдегида (до 5.0 мас. %) и муравьиной кислоты (0.2 мас. %) [16].

Стадия конверсии оксигенатов, в частности ДМЭ, в бензин подробно изучена и описана в работах под руководством С.Н. Хаджиева [10, 11, 17, 18]. На основе цеолита типа MFI создан эффективный катализатор конверсии ДМЭ в бензин –

Таблица 1. Технические характеристики катализаторов

Катализатор	Модиф. металл	Кристалличность, %	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г*	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , моль/моль	Содержание элемента, мас. %		
					Na	Zn	Pd
НХС-1	Pd–Zn	89.0	268	37–40	0.10	1.0	0.5
ИК-17-М	Zn	87.0	280	85	0.04	4.0	–
КН-30	–	81.5	329	36–64	0.04	0.1	–

* Десорбция N₂.

НХС-1 и исследовано влияние состава исходного синтез-газа, состава оксигенатов (ДМЭ/метанол/вода) на селективность и состав образующейся бензиновой фракции при давлении 10 МПа и температуре 340°C. Показано, что конверсия метанола в среде сопутствующего синтез-газа различного состава может быть осуществлена с достаточно высокой селективностью 64–72 мас. % в расчете на углеводороды [11].

Настоящая работа посвящена изучению конверсии метанола и смеси метанол/вода, как основных продуктов парциального окисления метана, в бензин на цеолитных катализаторах типа MFI в среде метана с целью определения возможности интегрирования двух процессов и создание принципиально новой малостадийной GTL-технологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс получения бензина был изучен на отечественных цеолитных катализаторах НХС-1, ИК-17-М и КН-30, производимых в опытно-промышленных масштабах в ПАО “АЗК и ОС” г. Ангарск и ПАО “НЗХК” г. Новосибирск.

Катализатор НХС-1 (ТУ 2172-045-46693103-2009) разработан ИНХС РАН [19, 20] и является катализатором конверсии ДМЭ в жидкие УВ (высококотановый компонент бензина или легкий газовый конденсат) в среде синтез-газа. Катализатор создан на основе цеолита SiO₂/Al₂O₃ = 37–40 и содержит в своем составе ZnO и Pd в количестве 1.0 и 0.5 мас. % соответственно.

Катализатор ИК-17-М разработан ИК СО РАН (ТУ 2177-008-07622236-2006) создан на основе цеолита ИК-17-1 типа MFI, связующего Al₂O₃ (не более 23 мас. %) и модифицирован цинком в количестве 2–5 мас. %. Катализатор предназначен для ароматизации пропан-бутановой фракции.

Катализатор КН-30 разработан ЗАО СТК “Цеосит” (ТУ 2177-011-07622236-2008) на основе цеолита типа MFI и предназначен для переработки углеводородного сырья широкого фракционного состава (газовые бензины, газовые конденсаты, легкие нефтяные дистилляты) в высокооктановые бензины.

Выбор катализаторов ИК-17-М и КН-30 для конверсии метанола обусловлен опытом работы с ними в ИНХС по превращению оксигенатов в жидкие УВ.

Технические характеристики использованных катализаторов представлены в табл. 1.

Испытания образцов катализаторов осуществляли на микропилотной проточно-циркуляционной установке высокого давления [17].

Катализатор смешивали с кварцем в равном объемном соотношении и загружали в изотермическую зону реактора. Масса катализатора во всех экспериментах составляла 6 г. Перед началом эксперимента катализатор активировали в среде водорода (расход 5 л/ч) в течение 5 ч при температуре 380°C.

Экспериментальные исследования конверсии метанола и смеси метанол/вода проведены в среде метана в области температур 300–450°C, давлений 3–10 МПа, нагрузки по метанолу 1.6–15.0 г/г_{кат} ч и кратности циркуляции 5 л/л. Объемная скорость подачи метана на входе (без учета циркуляционного газа) во всех экспериментах составляла 1500 ч⁻¹.

Регулирование расхода метана, подаваемого на установку, осуществляли с помощью регулятора расхода газа Bronkhorst F-232M-RAD-33-V (Нидерланды). Метанол или смесь метанол/вода дозировали насосом-дозатором НРР 5001 (Чехия). Температуру в реакторах контролировали при помощи автоматизированных измерителей – регуляторов температуры ОВЕН ТРМ-210 (РФ), давление в проточно-циркуляционном контуре поддерживали механическим регулятором давления “до себя” Swagelok KPB1NOD412P200B0 (США). Регулирование и измерение расхода циркулирующего газа осуществляли циркуляционным компрессором и расходомером соответственно, спроектированными и изготовленными в ИНХС РАН. Расход газообразных продуктов определяли с помощью газовых часов Shinagawa DC-1C-M (Япония).

После завершения эксперимента производили слив жидких продуктов в приемники, регистрировали массу и объем водной и органической фаз и направляли на анализ. Растворенные в бензине

Таблица 2. Влияние катализатора при различных нагрузках по метанолу ($W_{\text{метанол}}$) на конверсию метанола и селективность образования бензина ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{ атм}$)

Катализатор	$W_{\text{метанол}}$, г/г _{кат} ч	$X_{\text{метанол}}$, %	$S_{\text{бенз.}}$, мас. %
НХС-1	1.6	94.8	37.5
ИК-17-М		98.7	54.1
КН-30		95.6	48.7
НХС-1	4.7	94.5	30.9
ИК-17-М		90.7	36.4
КН-30		93.7	51.3
НХС-1	15.0	93.1	42.4
ИК-17-М		87.7	37.9
КН-30		92.7	58.9

газы отбирали в специальный газовый шприц и анализировали.

В процессе анализа смесей продуктов применяли хроматографические колонки следующих типов: – на колонке капиллярного типа Petrocol ДН (состав фазы – 100% полидиметилсилоксан, длина колонки 100 м, диаметр колонки 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.5 мкм) проводили анализ образцов бензина в режиме программированного подъема температуры от 50 до 280 $^{\circ}\text{C}$, газ-носитель – гелий (расход 50 мл/мин). Идентификацию компонентов осуществляли на пламенно-ионизационном детекторе;

– на колонке капиллярного типа Poraplot Q (состав фазы – сополимер стирола и дивинилбензола, длина колонки 25 м, диаметр колонки 0.53 мм, толщина слоя неподвижной фазы 10 мкм) проводили анализ образцов органических газов и метанола в режиме программированного подъема температуры от 50 до 280 $^{\circ}\text{C}$, газ-носитель – аргон (расход 50 мл/мин). Идентификацию компонентов осуществляли на пламенно-ионизационном детекторе;

– на колонке насадочного типа с фазой активированного угля марки СКТ-4 (длина колонки 1 м, размер частиц неподвижной фазы 0.2–0.5 мм) проводили анализ образцов неорганических газов в режиме программированного подъема температуры от 50 до 280 $^{\circ}\text{C}$, газ-носитель – аргон (расход 50 мл/мин). Идентификацию компонентов осуществляли на катарометре (детектор по теплопроводности).

Обработку хроматографических пиков проводили с помощью компьютерной программы NetChromWin.

Показатели процесса определяли на основе материального баланса.

Кратность циркуляции КЦ и конверсию метанола X рассчитывали по формулам (1) и (2) соответственно:

$$\text{КЦ} = \frac{V_{\text{ЦГ}}}{V_{\text{СВЕЖ.}} + V_{\text{ПАР}}}, \text{ л/л} \quad (1)$$

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100\%, \quad (2)$$

где $V_{\text{ЦГ}}$, $V_{\text{свеж.}}$, $V_{\text{пар}}$ – объемные расходы циркуляционного газа, свежего метана и газообразного метанола/смеси вода–метанол, л/ч, m_0 и m – масса метанола на входе и выходе в водной фазе после реактора соответственно, г. Погрешность оценки конверсии метанола составляет 1 абс. %.

Селективность образования бензина в расчете на УВ рассчитывали по формуле (3):

$$S = \frac{m_{\text{бенз.}}}{m_{\text{бенз.}} + m_{\text{уг.газы}}} \times 100, \text{ мас. \%} \quad (3)$$

где $m_{\text{бенз.}}$, $m_{\text{уг.газы}}$ – масса бензина и углеводородных газов соответственно, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние катализатора: НХС-1, ИК-17-М, КН-30.

Для определения наиболее эффективного катализатора синтеза бензина из метанола были проведены экспериментальные исследования при различных нагрузках по метанолу. Основные результаты влияния нагрузки по метанолу на конверсию метанола и селективность образования бензина для различных катализаторов представлены в табл. 2.

Результаты табл. 2 показывают, что увеличение нагрузки по метанолу на катализатор в интервале 1.6–15.0 г/г_{кат} ч для образца ИК-17-М приводит к более значительному падению конверсии метанола (на 11%), в то время как для образцов НХС-1 и КН-30 наблюдается лишь некое снижение (на 3–4%). Вместе с тем на катализаторе КН-30 селективность образования жидких углеводородов на 10–15% выше, чем на НХС-1.

Таблица 3. Влияние катализатора при различных нагрузках по метанолу на групповой состав бензина ($T = 350^\circ\text{C}$, $P = 70$ атм)

$W_{\text{метанол}}$, г/(г _{кат} ч)	Групповой состав бензина, мас. %				
	изо-алканы	n-алканы	циклоалканы	ароматические УВ, в т.ч. (дуrol)	непредельные УВ
НХС-1					
1.6	36.9	3.8	5.6	47.0 (17.6)	6.7
4.7	44.5	2.7	7.0	37.0 (13.3)	8.8
15.0	33.9	5.1	5.3	48.5 (10.5)	7.2
ИК-17-М					
1.6	39.8	3.2	6.4	44.1 (19.4)	6.5
4.7	43.6	2.7	5.5	38.6 (15.6)	9.6
15.0	39.0	2.8	5.9	44.0 (14.6)	8.3
КН-30					
1.6	33.2	2.4	5.4	55.1 (25.0)	3.9
4.7	40.6	3.4	5.1	43.6 (20.4)	7.3
15.0	37.5	4.0	4.8	45.9 (15.2)	7.8

Групповой состав получаемого бензина приведен в табл. 3.

Как показали проведенные эксперименты, получаемый из метанола бензин характеризуется повышенным содержанием ароматических УВ, концентрация которых слабо зависит от применяемого катализатора. Благодаря молекулярно-ситовым свойствам цеолитсодержащего катализатора со структурой MFI, образуются моноциклические алкилароматические УВ с числом углеродных атомов от 6 до 12. Примечательно, на всех образцах исследованных каталитических систем с повышением нагрузки по метанолу наблюдается немонокотное изменение содержания аренов в конечном продукте. Так, увеличение нагрузки по метанолу до 4.7 г/(г_{кат} ч) сопровождается понижением массовой доли ароматических УВ на 15–20%. Последующее увеличение нагрузки по метанолу до 15.0 г/(г_{кат} ч) приводит к росту содержания ароматических УВ в бензине. Высокая доля ароматических УВ и в первую очередь дуrolа исключает возможность использования бензина в качестве конечного компонента моторного топлива и требует дальнейшего обогащения. Важно отметить, что наименьшее содержание ду-

Таблица 4. Зависимость конверсии метанола, селективности образования бензина и ДМЭ от давления ($T = 350^\circ\text{C}$, $W_{\text{метанол}} = 1.6$ г/(г_{кат} ч), КЦ = 5 л/л)

P , атм	$X_{\text{метанол}}$, %	$S_{\text{бенз.}}$, мас. %
30	93.5	47.9
70	95.6	48.7
100	95.8	48.2

рола в бензине наблюдается на катализаторе НХС-1.

С точки зрения наибольшей селективности в отношении образования жидких УВ из всех рассмотренных каталитических систем можно выделить образец КН-30. Поэтому последующие экспериментальные исследования были проведены в присутствии именно этого образца катализатора.

Влияние давления и температуры. Для определения влияния давления были проведены эксперименты по превращению метанола при давлениях 30, 70 и 100 атм. В табл. 4 представлены результаты для катализатора КН-30 при температуре 350°C и нагрузке по метанолу 1.6 г/г_{кат} ч.

Результаты экспериментов по изучению влияния давления, представленные в табл. 4, показали, что изменение давления в диапазоне от 30 до 100 атм незначительно отражается на конверсии исходного вещества и селективности образования целевого продукта.

Согласно [13], оптимальное значение давления парциального окисления метана в метанол

Таблица 5. Зависимость конверсии метанола, селективности образования бензина и ДМЭ от температуры (катализатор – КН-30, $P = 70$ атм, $W_{\text{метанол}} = 1.6$ г/(г_{кат} ч), КЦ = 5 л/л)

T , $^\circ\text{C}$	$X_{\text{метанол}}$, %	$S_{\text{бенз.}}$, мас. %	$S_{\text{ДМЭ}}$, мас. %
300	93.5	9.0	71.5
350	95.6	48.7	7.7
400	99.7	54.3	0.2
450	99.9	49.3	0.1

Таблица 6. Влияние температуры на групповой состав бензина (катализатор – КН-30, $P = 70$ атм, нагрузка по метанолу 1.6 г/(г_{кат} ч), КЦ = 5 л/л)

$T, ^\circ\text{C}$	Групповой состав бензина, мас. %				
	<i>изо</i> -алканы	<i>n</i> -алканы	циклоалканы	ароматические УВ, в т.ч. (дурол)	непредельные УВ
300	26.2	1.5	4.0	60.5 (25.1)	7.8
350	33.2	2.4	5.4	55.1 (25.0)	3.9
400	29.3	3.5	5.7	58.7 (15.5)	2.8
450	22.4	4.2	3.3	67.3 (7.3)	2.8

составляет 70 атм. В связи с этим дальнейшие исследования стадии синтеза бензина были проведены при давлении 70 атм.

Данные по зависимости основных показателей процесса для катализатора КН-30 от температуры представлены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, увеличение температуры в интервале от 300 до 350 $^\circ\text{C}$ приводит к заметному росту селективности в отношении образования бензина с 9.0 до 48.7 мас. %, что связано с конкуренцией реакций дальнейшего превращения продуктов конверсии ДМЭ эфира, образующегося вследствие экзотермической обратимой реакции дегидратации метанола, преимущественно протекающей при температурах не выше 300 $^\circ\text{C}$ и являющейся промежуточной при превращении метанола в жидкие УВ. Так, согласно одному из возможных вариантов механизма реакции [21], предполагаемый первичный продукт разложения ДМЭ – этилен может десорбироваться в газовую фазу или подвергнуться реакции метилирования с образованием пропилена и далее последовательно до образования высококипящих синтетических УВ.

Селективность процесса по ДМЭ при 300 $^\circ\text{C}$ составляет 71.5 мас. %, в то время как при 350 $^\circ\text{C}$ она не превышает 7.7 мас. %. Последующее увеличение температуры приводит к экстремальному росту селективности по бензину, значение которой при 400 $^\circ\text{C}$ проходит через максимум. Последнее, по всей видимости, объясняется увеличением доли деструктивных процессов крекинга при повышенных температурах. Стоит отметить, что в диапазоне 300–450 $^\circ\text{C}$ метанол превращается в продукты реакции практически полностью с конверсией выше 93%.

Влияние температуры на групповой состав бензина представлено в табл. 6.

Как показали проведенные эксперименты, температурный режим в интервале 300–400 $^\circ\text{C}$ незначительно влияет на общее содержание ароматических УВ, массовая концентрация которых в бензине составляет 55–60%. Дальнейшее повышение температуры процесса до 450 $^\circ\text{C}$ сопровождается увеличением доли ароматических УВ до

67 мас. %. Это объясняется главным образом протеканием реакций с разрывом С–С-связи в изоалканах, приводящих к образованию легких олефинов, которые в свою очередь вследствие реакций циклизации образуют нафтеновые УВ. Синтез ароматических УВ происходит в результате дегидрирования нафтенов, на что указывает образование некоторого количества водорода (в зависимости от температуры концентрация в реакционном газе составляет 0.8–20.8 об. %).

Влияние состава смеси метанол/вода и примесей формальдегида и муравьиной кислоты. Влияние состава исходной смеси представлено в табл. 7.

На основании данных табл. 7 видно, что присутствие воды значительно снижает селективность образования бензина из метанола. При увеличении массовой доли метанола (уменьшение массовой доли воды) в растворе наблюдается заметное повышение конверсии метанола и селективности по бензину. Так, конверсия метанола в случае с 20%-й смесью не превышает 66% в диапазоне температур 400–450 $^\circ\text{C}$, в то время как в отсутствие воды (100 мас. %) метанол конвертируется практически полностью. Более того, селективность образования бензина на 20%-й смеси во всем интервале температур равна нулю. При использовании водно-метанольного раствора, содержащего 50 мас. % метанола, наблюдается существенный прирост селективности образования

Таблица 7. Влияние состава смеси метанол/вода (катализатор – КН-30, $P = 70$ атм, $W_{\text{метанол}} = 1.6\text{--}3.6$ г/(г_{кат} ч), КЦ = 5 л/л)

$T, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{метанол}}$ в смеси метанол/вода, мас. %	$X_{\text{метанол}}, \%$	$S_{\text{бенз.}}, \text{мас. \%}$
400	20	58.6	0.0
	50	91.2	40.0
	100	99.7	54.3
450	20	66.1	0.0
	50	99.9	44.6
	100	99.9	49.3

Таблица 8. Состав модельных смесей

Состав, мас. %	Метанол	Вода	Формальдегид	Муравьиная кислота
Смесь 1	40.0	60.0	0.0	0.0
Смесь 2	40.0	54.8	5.0	0.2

бензина – до 40–45 мас. %. Последующее увеличение концентрации метанола до 100 мас. % приводит к менее ярко выраженному повышению селективности. Важно отметить, что превращение водно-метанольной смеси с более низким содержанием воды характеризуется более низкой температурой конверсии метанола. Процесс образования бензина из метанола, не содержащего воды, протекает во всем диапазоне температур 350–450°C, в то время как на 50%-й смеси образование жидких УВ происходит только при 400–450°C, а в случае с 20%-й смесью бензина вообще не наблюдается. Такое резкое снижение селективности, может быть вызвано конкурентной адсорбцией метанола и воды на цеолитном катализаторе со структурой типа MF1 или образованием бензиновых фракций в бимолекулярных реакциях, существенно зависящих от парциального давления реагентов.

Влияние примесей формальдегида и муравьиной кислоты. Газофазная реакция прямого парциального окисления метана сопровождается образованием побочных кислородсодержащих продуктов – формальдегида и муравьиной кислоты, концентрация которых в реакционной массе после охлаждения и конденсации достигает 5.0 и

Таблица 9. Влияние примесей формальдегида и муравьиной кислоты на превращение метанола в бензин (катализатор – КН-30, $P = 70$ атм, $W_{\text{метанол}} = 1.6\text{--}3.6$ г/(г_{кат} ч), КЦ = 5)

Смесь 1			
$T, ^\circ\text{C}$	$W_{\text{метанол}}, \text{ г}/(\text{г}_{\text{кат}} \text{ ч})$	$X_{\text{метанол}}, \%$	$S_{\text{бенз.}}, \text{ мас. } \%$
400	6.5	89.6	38.3
400	16.5	76.8	25.1
450	6.5	99.9	50.0
450	16.5	81.2	50.8
Смесь 2			
$T, ^\circ\text{C}$	$W_{\text{метанол}}, \text{ г}/(\text{г}_{\text{кат}} \text{ ч})$	$X_{\text{метанол}}, \%$	$S_{\text{бенз.}}, \text{ мас. } \%$
400	6.5	80.4	30.2
400	16.5	60.1	0.0
450	6.5	75.8	28.0
450	16.5	49.5	0.0

0.2 мас. % соответственно. Изучение влияния указанных примесей на показатели процесса синтеза бензина проведены с использованием модельных смесей, состав которых представлен в табл. 8.

Сравнительные результаты экспериментов по изучению влияния примесей формальдегида и муравьиной кислоты представлены в табл. 9.

Анализ полученных результатов показывает, что совместное превращение метанола и некоторого количества других оксигенатов в бензин отрицательно влияет на основные показатели процесса. Наличие формальдегида и муравьиной кислоты приводит к снижению конверсии метанола и селективности образования бензина. Важно отметить, что в процессе с участием формальдегида происходит его олигомеризация с образованием твердого осадка – параформа. По причине довольно низкой концентрации муравьиной кислоты установить продукты ее превращения не представлялось возможным.

Таким образом, из проведенных исследований следует, что принципиально возможен синтез бензина из продуктов прямого парциального окисления природного или попутного газа, содержащих оксигенаты, в частности метанол. Присутствие большого количества воды, по массе превышающей количество метанола в 1.5–2 раза, примесей формальдегида и муравьиной кислоты заметно снижает селективность образования жидких углеводородов. Изучение влияния переменных параметров реакции показало, что осуществление синтеза при сравнительно низких температурах (ниже 350°C) характеризуется более низкой селективностью по целевому продукту, обусловленной конкуренцией реакций десорбции олефинов и их дальнейшего превращения, в частности в бимолекулярной реакции метилирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Госконтракт № 14.607.21.0131, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60715X0131).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Armor J.N.* // *Cat. Today*. 2014. V. 236. P. 171.
2. *Арутюнов В.С.* // *Neftegaz*. RU. 2015. Т. 9. № 4. С. 36.
3. *Алдошин С.М.* // *Нефтегазохимия*. 2015. № 3. С. 60.
4. *Хаджиев С.Н., Крылова А.Ю.* // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 2. С. 84. [*Petr. Chemistry*. 2011. V. 51. № 2. P. 74].

5. *Хаджиев С.Н., Магомедова М.В., Пересыпкина Е.Г.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 567. [Petr. Chemistry. 2016. V. 56. № 9. P. 788].
6. *Крылова А.Ю., Козюков Е.А.* // Газохимия. 2008. № 1. С. 66.
7. *Ланидус А.Л., Крылова А.Ю.* // Рос. хим. журн. 2000. Т. 44. № 1. С. 43.
8. *Brown C.* // The Oxford Institute for energy studies. 2013. p. 34.
9. *Horace O., Lesa S.* // The American oil and gas report. 2012. p. 4.
10. *Маркова Н.А., Букина З.М., Ионин Д.А., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 639. [Petr. Chemistry. 2016. V. 56. № 9. P. 857].
11. *Ионин Д.А., Колесниченко Н.В., Букина З.М., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 2. С. 119. [Petr. Chemistry. 2015. V. 55. № 2. P. 112].
12. *Савченко В.И., Макарян И.А., Фокин И.Г., Седов И.В., Магомедов Р.Н., Липилин М.Г., Арутюнов В.С.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 8. С. 21.
13. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1216. [Rus. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 12. P. 1111].
14. *Арутюнов В.С.* Окислительная конверсия природного газа. М.: Красанд, 2011. 590 с.
15. *Фокин И.Г., Савченко В.И., Арутюнов В.С.* // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 4. С. 22. [J. Phys. Chem. 2014. V. 8. № 2. P. 148.].
16. *Савченко В.И., Алдошин С.М.* // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 4. С. 267. [Petr. Chemistry. 2010. V. 50. № 4. P. 255].
17. *Китаев Л.Е., Букина З.М., Юценко В.В., Ионин Д.А., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 3. С. 396. [Rus. J. Phys. Chem. 2014. V. 88. № 3. P. 381].
18. *Хаджиев С.Н., Маркова Н.А., Колесниченко Н.В.* // Экологический вестник России. 2012. № 1. С. 28.
19. *Сливинский Е.В., Колесниченко Н.В., Маркова Н.А., Букина З.М., Розовский А.Я., Лин Г.Н., Колбановский Ю.А., Платэ Н.А.* // Пат. 2248341 РФ. 2005.
20. *Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Маркова Н.А., Букина З.М., Ионин Д.А., Кулумбеков Р.В.* // Пат. 2442650 РФ. 2012.
21. *Lacarrière A., Luck F., Swiercznski D., Fajula F., Hulea V.* // Applied Catalysis A: General. 2011. V. 402. P. 208.