

УДК 541.128.3+621.318.1

## КРЕКИНГ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКОВ, НАГРЕВАЕМЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ

© 2017 г. В. М. Шекунова<sup>1</sup>\*, Ю. А. Александров<sup>2</sup>, Е. И. Цыганова<sup>1</sup>, С. В. Филофеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

\*E-mail: shekunova@mail.ru

Поступила в редакцию 21.04.2016 г.

Изучен крекинг попутных нефтяных газов  $C_1-C_4$  до этилена и пропилена на металлических проводниках, нагреваемых электрическим током в проточном трубчатом кварцевом реакторе, в интервале температур 300–600°C. Нагрев осуществляли путем пропускания электрического тока с напряжением 25–40 В, силой тока 7.0–9.5 А и мощностью 200–350 Вт через металлический проводник, изготовленный в виде спирали из вольфрама, молибдена или нихрома, находящийся в контакте с проходящим газовым потоком. Получен следующий ряд зависимости выхода алкенов от материала спирали: вольфрам > молибден > нихром.

**Ключевые слова:** легкие углеводороды  $C_1-C_4$ , этилен, пропилен, металлические проводники, вольфрам, молибден, нихром, электрический ток.

**DOI:** 10.7868/S0028242117030091

Одна из важнейших задач нефте- и газоперерабатывающей промышленности — усовершенствование существующих способов переработки нефтяных попутных газов в низшие алкены  $C_2-C_4$ , используемые в качестве сырья для производства полимеров и каучуков. Современный промышленный способ производства этилена осуществляется путем высокотемпературного пиролиза углеводородного сырья при температурах выше 850°C, что приводит к глубокому крекингу алканов с образованием кокса и вызывает необходимость чистки реакторов. Поэтому поиск новых эффективных способов переработки углеводородов нефти, позволяющих снизить температуру и повысить селективность процесса по этилену и пропилену, уменьшить коксообразование, продолжает оставаться актуальной задачей.

Нами проведены систематические исследования трех типов каталитических систем пиролиза легких углеводородов  $C_1-C_4$  в проточной системе:

– защитных пленочных полифосфатных покрытий, нанесенных на внутреннюю поверхность стального реактора, содержащих металлы II–III групп Периодической системы брутто-состава  $Me_xO_y \cdot zP_2O_5$ , где  $x = 1, 2; y = 1, 3; z = 2, 3; Me = Zn, Cd, Sr, Ce$  [1];

– композиционных высокодисперсных материалов, модифицированных цинк-, фосфор-,

кремнийорганическими соединениями и размещенных внутри проточного реактора [2];

– ультрадисперсных частиц металлов размером 100–500 нм, сформированных на внутренней поверхности кварцевых или керамических трубок, электровзрывным диспергированием монометаллических (Ag, Al, Cu, Fe, Ni, Ti, Pt, W, Mo) и биметаллических (Mo, Cu; Fe, Al; W, Ni; W, Pt) проводников [3].

Получены сравнительные данные каталитической активности (выходу этилена и пропилена, селективности по этилену, коксообразованию) изученных композиций в сопоставимых условиях. Показана более высокая каталитическая активность ультрадисперсных частиц металлов W, Mo и Fe, полученных электровзрывным методом металлических проводников, по сравнению с катализаторами, полученными традиционными методами.

В последнее время внимание исследователей привлекает эффект воздействия различных физических полей (акустических, электромагнитных) на процесс превращения углеводородов. Влияние от действия этих полей примерно такое же, как при использовании катализаторов [4–6]. Не утихает интерес к плазмохимическим технологиям с использованием низкотемпературной плазмы [7], основным преимуществом которых является возможность использования трудно перерабаты-

ваемого сырья. Известны способ превращения попутных нефтяных газов  $C_2-C_5$  в низшие алкены с использованием электрического барьерного разряда, который позволяет осуществлять иницирование и деструкцию молекул нефтяных газов в объеме химически активной низкотемпературной плазмы [8] и способ крекинга углеводородного сырья, протекающий на поверхности металлических проводников подгруппы хрома, через которые пропускаться электрический ток [9]. Легкие дизельные фракции были получены [10] при паровом крекинге дизельно-масляных фракций под воздействием электрического тока в присутствии сплавов из металлов Al, Cr, Ni, Fe. Показана высокая каталитическая активность  $Se_xZr_{1-x}O_2$  в процессе низкотемпературного (423 К) превращения метана в электрическом поле [11].

Следует отметить, что в научной периодике крайне мало публикаций, касающихся влияния магнитного поля на кинетику гетерогенных реакций, за исключением работ [12, 13], в которых исследовали влияние магнитного поля на процесс неизотермического восстановления ряда оксидов металлов подгруппы железа. Показано [12], что под воздействием внешнего магнитного поля заметно ускоряется восстановление  $CoO$  водородом. Данные о влиянии магнитного поля на процесс переработки жидких углеводородов нефтяного сырья в присутствии стружки из сплава железа, хрома, алюминия, молибдена и никеля, предварительно выдержанных в магнитном поле, содержатся в работе [14], где при достаточно низких температурах повышается выход алкенов  $C_2-C_4$ . Предполагается, что присадки молибдена и никеля в результате воздействия магнитного поля увеличивают каталитическую активность поверхности сплава в реакциях расщепления углеводородов.

В связи с вышеизложенным, в данной работе исследован процесс крекинга углеводородной смеси  $C_1-C_4$  в проточной системе с образованием алкенов (этилена и пропилена) в присутствии металлических проводников из вольфрама, молибдена или нихрома, нагреваемых электрическим током.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовалась углеводородная смесь – технический продукт Нефтехимзавода ОАО “Сибур-Нефтехим” следующего состава, мас. %: метан 0.3; этан 0.2; пропан 65.5; *n*-бутан 18.8; изобутан 15.2.

Исследование процесса превращения легкой углеводородной смеси с образованием алкенов проводили в кварцевых или стальных (сталь марки 12Х18Н10Т) реакторах с внутренним диамет-

ром 0.8–1.0 см, длиной 30 или 50 см, в интервале температур 300–820°C. Скорость подачи газовой смеси из металлического баллона регулировалась реометром и составляла 50 мл/мин. Внутри реактора помещали металлический проводник в виде спирали, изготовленной из выпускаемых российской промышленностью проволоки вольфрама, молибдена или нихрома. Использование металлических проводников в виде спирали способствовало увеличению площади соприкосновения проводника с углеводородной смесью. Для изготовления спиралей из вольфрама или молибдена использовали соответствующие проволоки диаметром 0.05 см марки “ч” с содержанием W – 99.91, Mo – 99.96 мас. %. Нихромовая спираль – продажный продукт завода “Электроприбор”, г. Нижний Новгород, (марка Х20Н80), диаметр проволоки 0.07 см. Нагрев спиралей в реакторах осуществляли либо с помощью электрического тока, либо путем нагревания реактора, с находящейся там спиралью, в муфельной печи.

В случае нагревания спирали электрическим током, ее концы выводились через специальные отверстия на поверхности кварцевого реактора наружу и подсоединялись к автотрансформатору, предназначенному для плавного регулирования напряжения переменного тока. Для поддержания температуры спирали в интервале 300–600°C применяли электрический ток с напряжением 25–40 В, силой тока 7.0–9.5 А и мощностью 200–350 Вт. Контроль за температурой процесса осуществляли с помощью вольфрам–рениевой термопары, которая вводилась внутрь кварцевого реактора через боковое отверстие на его поверхности и находилась в контакте со спиралью и углеводородной смесью. Для проверки точности показаний температуры спирали были проведены измерения одновременно с использованием двух термопар в разных точках спирали и получены идентичные данные. Кроме того, в качестве дополнительного средства контроля температуры использовали инфракрасный термометр DT-8833, который позволяет бесконтактным способом с использованием лазерного прицела измерять температуру в интервале от –50 до +1300°C. Отверстия на поверхности кварцевого реактора, через которые выводились концы спиралей и термопар изолировались разработанной нами высокотемпературной керамической пастой [15].

Для доказательства воздействия электрического тока, протекающего через металлическую спираль, на процесс превращения углеводородной смеси в олефины, были проведены для сравнения кинетические исследования данного процесса путем нагревания реактора (кварцевого или металлического), с помещенной внутри него металлической спиралью, в муфельной печи. Металлическая спираль в этом случае не подсоединялась к автотрансформатору для нагревания

электрическим током, а находилась внутри реактора в зоне нагрева в муфельной печи. Контроль за температурой процесса осуществляли так же с использованием вольфрам–рениевой термопары, которая помещалась в центре муфельной печи у стенки реактора.

Анализ расходуемой газовой смеси и продуктов крекинга (метана, этана, этилена и пропилена) проводили методом ГЖХ (колонка 3 м, заполненная силикагелем КСК – 2.5; температура термостата 50°C, детектор – катарометр, газ-носитель – гелий со скоростью потока 30 мл/мин) путем отбора фиксированного количества пробы из газового потока при различных температурах. Количественный состав углеводородной смеси  $C_1$ – $C_4$  и продуктов ее превращения определяли методом абсолютной калибровки. Конверсию смеси углеводородов рассчитывали по отношению суммарного количества прореагировавшей газовой смеси к суммарному количеству углеводородной смеси, поступившей в установку. Выход продуктов реакции определяли как отношение количества образовавшегося продукта при данной температуре к общему количеству углеводородной смеси, поступившей в установку. Селективность по этилену рассчитывали как отношение количества определенного продукта (этилена) к суммарному количеству продуктов (метан, этан, этилен, пропилен).

Количество углеродистых отложений, образующихся в процессе превращения смеси углеводородов  $C_1$ – $C_4$ , рассчитывали по привесу реактора. Их анализ проводили на ИК-спектрометре IR-Prestige-21 с преобразованием Фурье фирмы “Шимадзу” и на сканирующем зондовом микроскопе C3M Solver PRO. Жидкие высокомолекулярные продукты анализировали на хромато-масс-спектрометре Polaris Q/Trace G C Ultra.

Обработку металлических спиралей фосфатирующим и кремнийорганическим составами проводили аналогично обработке металлических реакторов, описанных в [1, 2].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований разложения углеводородной смеси  $C_1$ – $C_4$  в присутствии металлических спиралей, изготовленных из вольфрама, молибдена или нихрома, через которые пропускался электрический ток с напряжением 25–40 В и силой тока 7.0–9.5 А, приведены в таблице. Основными газофазными продуктами крекинга углеводородного сырья были метан, этан, этилен и пропилен, количество которых изменялось с температурой. Из данных таблицы видно, что для всех изученных металлических проводников характерно увеличение выхода этилена с ростом температуры в отличие от пропиена, выход которого с изменением тем-

пературы зависит от природы проводника, его длины и обработки различными модифицирующими составами. В процессе крекинга углеводородной смеси, нагреваемой с помощью металлических спиралей, через которые пропускался электрический ток, в интервале температур 300–600°C образуется водород в количестве не превышающем 5–8 мас. %, что свидетельствует о незначительном вкладе реакции дегидрирования в процесс превращения углеводородов.

Изучено влияние длины металлического проводника и его материала на величину конверсии углеводородной смеси и выход низших алкенов. Так в случае вольфрамовой спирали, увеличение ее длины от 0.24 до 2.0 м приводило к тому, что температура, при которой происходила 50% конверсия, понижалась с 570 до 355°C. Суммарный выход алкенов на вольфрамовой спирали с длиной 2.0 м при 400°C составлял 56.4 мас. % в расчете на пропущенное сырье. При длине проводника 0.24 м процесс разложения углеводородов при этой температуре не наблюдался. Следует отметить отсутствие образования углеродистых продуктов при крекинге на вольфрамовой спирали, нагреваемой электрическим током, в интервале изменения ее длины 0.24–2.0 м. В то же время уменьшение длины спирали из нихрома с 2.3 до 1.0 м приводило к увеличению коксообразования более чем в три раза.

Проведено сравнение в сопоставимых условиях основных параметров крекинга углеводородной смеси на металлических проводниках из вольфрама, молибдена и нихрома, нагреваемых электрическим током. По природе воздействия материала спирали на процесс превращения легких углеводородов с образованием алкенов получен следующий ряд: вольфрам > молибден > нихром (таблица). Так, в интервале температур 420–425°C глубина конверсии углеводородной смеси на вольфрамовой, молибденовой и нихромовой спирали составляла соответственно 88.9; 78.4; 62.9%, суммарный выход этилена и пропиена в том же интервале температур соответственно – 55.0; 52.5; 42.2 мас. %. Селективность по этилену в тех же условиях – 51.9; 43.8; 39.9%. Наблюдалось отсутствие сажеобразования на вольфрамовой и молибденовой спиралях, в отличие от нихромовой, на которой зафиксировано 0.32 мас. % сажи (таблица). Образование углеродистых отложений при крекинге газовой смеси в присутствии нихромовой спирали объясняется каталитическим действием никеля, входящего в состав спирали, на процесс коксообразования, что отмечалось так же и в других работах [5, 16].

Ранее [2] было показано снижение коксообразования в процессе пиролиза легких углеводородов при обработке внутренней поверхности стального реактора фосфорсодержащими соста-

Результаты крекинга углеводородной смеси C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> на металлических проводниках в кварцевом реакторе (V<sub>C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub></sub> 50 мл/мин)

Металлический проводник (l, м)	T, °C	Конверсия C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub> , %	Выход на пропущенное сырье, мас. %				Селективность по C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , %	Кокс, мас. %
			CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		
Без проводника	700	13.1	3.7	0.2	4.1	5.1	31.4	0.07
	770	52.6	12.9	1.6	20.4	17.7	38.8	
	820	83.4	28.0	1.3	41.8	12.3	50.0	
Вольфрам (2.0)	360	43.1	8.8	0.2	17.2	16.9	39.9	–
	400	81.9	25.3	0.2	41.6	14.8	50.8	
	425	88.9	31.2	2.7	46.2	8.8	51.9	
Вольфрам (1.4)	485	23.1	5.2	1.5	8.5	7.9	36.8	–
	520	58.4	15.1	2.6	25.1	15.6	42.9	
	570	88.1	11.5	1.9	38.8	16.9	44.0	
Вольфрам (0.24)	510	4.2	0.1	1.0	1.4	1.7	33.3	–
	530	14.5	1.9	1.7	5.2	5.7	35.9	
	550	35.6	6.3	2.8	14.5	12.0	40.7	
Молибден (2.3)	340	3.1	0.4	–	1.2	1.5	38.7	–
	390	35.2	7.3	2.7	11.7	13.5	33.2	
	420	78.4	21.6	4.3	34.4	18.1	43.8	
Нихром (2.3)	340	2.8	0.2	0.3	1.0	1.3	35.7	0.32
	390	26.3	5.4	2.0	8.4	10.5	31.9	
	420	62.9	17.0	3.7	25.1	17.1	39.3	
Нихром (1.0)	380	4.5	1.4	–	1.9	1.5	39.6	1.03
	415	17.0	3.2	0.8	5.1	8.5	29.0	
	460	37.7	7.4	2.2	12.3	16.4	32.1	
Нихром (1.0) <sup>1</sup>	400	11.9	2.5	–	4.2	5.2	35.3	0.48
	460	37.5	7.2	2.1	12.1	16.1	32.3	
	480	53.5	11.6	4.2	18.9	18.8	35.3	
Нихром (1.0) <sup>2</sup>	400	26.0	5.6	–	8.9	12.0	3.6	–
	420	44.5	9.6	1.5	16.0	17.4	36.0	
	485	86.1	27.1	2.6	42.6	13.8	49.5	
Вольфрам (1.4) <sup>2</sup>	505	9.1	2.1	1.2	1.9	3.9	20.9	–
	540	22.9	4.3	1.5	5.8	11.3	25.3	
	575	48.9	11.2	4.3	14.2	19.2	29.0	
Молибден (2.3) <sup>3</sup>	580	1.7	0.4	–	0.6	0.7	35.3	0.11
	635	15.9	2.0	1.7	4.6	7.6	28.9	
	685	43.1	7.6	2.5	14.2	18.8	32.9	
Молибден (2.3) <sup>4</sup>	635	15.0	2.7	1.3	4.9	6.1	32.7	4.0
	680	36.1	9.8	4.8	8.8	12.7	24.4	
	720	65.9	19.3	11.8	19.7	15.1	29.9	

Условия реакции: <sup>1</sup> обработка спирали фосфатирующим составом; <sup>2</sup> обработка спирали кремнийорганическим составом; <sup>3</sup> нагрев кварцевого реактора со спиралью в муфеле; <sup>4</sup> нагрев стального реактора со спиралью в муфеле.

вами. В нашем случае для снижения коксообразования в процессе крекинга на нихромовой спирали, нагреваемой электрическим током, последняя была обработана фосфатирующим составом, который представлял собой неорганическую соль цинка, растворенную в ортофосфорной кислоте. Из результатов таблицы видно, что на обработанной фосфатирующим составом нихромовой спирали при пропускании электрического тока коксообразование уменьшалось в два раза по сравнению с необработанной спиралью. В случае же покрытия нихромовой спирали кремнийорганическим составом наблюдалось увеличение конверсии смеси углеводородов, выход этилена возрастал более чем в два раза, образование сажи в этих условиях не наблюдалось. Кремнийорганический состав представлял собой подкисленный 40%-ный раствор тетраэтоксисилана в этаноле.

Известно [5], что при термическом пиролизе из-за высокой каталитической активности пироземейков, изготовленных в основном из хромоникелевых сплавов, на внутренней поверхности идет интенсивное коксоотложение с образованием карбидов металлов, о чем свидетельствуют данные ИК-спектрального анализа, а именно, широкая полоса поглощения с максимумом при  $914\text{ см}^{-1}$ . Такой кокс трудно поддается удалению. Нами показано, что в ИК-спектрах коксовых отложений, образующихся в результате крекинга углеводородной смеси в присутствии нихромовой спирали, нагреваемой электрическим током, вышеназванная полоса отсутствует. Отмечается наличие углерода с неупорядоченной структурой в области  $1350\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  [3]. Образующийся аморфный кокс сравнительно легко удаляется с поверхности выжиганием в потоке воздуха в течение трех часов при температуре  $500\text{--}600^\circ\text{C}$ . Электронно-микроскопический анализ на сканирующем зондовом микроскопе СЗМ Solver PRO подтвердил данные ИК-спектроскопии образующейся сажи.

В продуктах превращения углеводородной смеси в присутствии молибденовой спирали, нагреваемой как пропусканием через нее электрического тока, так и термически в печи нагрева, при температурах выше  $600\text{--}750^\circ\text{C}$  наблюдалось образование темно-коричневых конденсированных продуктов, которые, по данным масс-спектрометрического анализа, содержали нафталин, метилнафталин, аценафталин, циклопентанафталин, метилфлуорен, фенантрен, пирен. При более низких температурах образование этих продуктов не наблюдалось.

Отмечено, что каталитический пиролиз на молибденовой спирали, помещенной в кварцевый или металлический реактор, нагреваемый в муфельной печи, в пределах близкой величины конверсии газовой смеси, протекает при более высоких температурах (выше на  $290^\circ\text{C}$ ), чем процесс

разложения углеводородов на молибденовой спирали, через которую пропускался электрический ток. При этом пиролиз в присутствии молибденовой спирали, помещенной в металлический реактор с нагреванием в муфеле, протекал медленнее, чем в кварцевом реакторе и сопровождался значительно большим (в 40 раз) коксообразованием (таблица).

Снижение температуры крекинга легких углеводородов в присутствии спиралей, нагреваемых пропусканием через них электрического тока, связано, по-видимому, со значительной активацией поверхности металла спирали проходящим через нее электрическим током. Возникающее при этом магнитное поле, вероятно, способствует иницированию деструкции молекул легких углеводородов с образованием алкенов. Известно [17], что наибольшее влияние на электросопротивление оказывают кремний и алюминий. Поэтому для доказательства влияния магнитного поля, возникающего при прохождении электрического тока через металлический проводник, на процесс крекинга, было исследовано превращение углеводородной смеси  $\text{C}_1\text{--C}_4$  на вольфрамовой спирали длиной 1.4 м, обработанной кремнийорганическим составом и без обработки. В результате обработки вольфрамовой спирали кремнийорганическим составом можно было предположить, что произойдет снижение воздействия магнитного поля на процесс крекинга в результате его экранирования кремнийсодержащей пленкой, образующейся на поверхности вольфрамовой спирали. Из приведенных в таблице данных видно, что обработка вольфрамовой спирали кремнийорганическим составом приводит в процессе крекинга углеводородной смеси в интервале температур  $485\text{--}575^\circ\text{C}$  к снижению конверсии газовой смеси в два раза и уменьшению выхода этилена в том же интервале температур более, чем в три раза. Приведенные экспериментальные данные являются подтверждением влияния различных приемов нагрева металлических спиралей на процесс превращения углеводородной смеси с образованием алкенов. С этим согласуются также данные, полученные в кварцевом реакторе для молибденовой спирали, нагрев которой осуществлялся либо путем пропусканием электрического тока, либо в печи пиролиза. Так при нагреве молибденовой спирали непосредственно электрическим током конверсия углеводородной смеси достигает 78.4% при  $420^\circ\text{C}$ , в то время как при нагреве спирали в муфельной печи при данной температуре углеводородная смесь не подвергалась превращению уже как в кварцевом, так и в стальном реакторах. Кроме того, в стальном реакторе наблюдалось снижение селективности по этилену и увеличение коксообразования с 0.11 до 4.0 мас. % (таблица), что связано с каталитиче-

ским действием никеля, входящего в состав материала стального реактора [5].

Установлено, что при крекинге легких углеводородов  $C_1-C_4$  на металлических проводниках из вольфрама, молибдена или нихрома, нагреваемых электрическим током, в области исследованных температур (300–600°C) выходы этилена выше, чем метана (таблица). В области низких температур конверсия углеводородов идет за счет разложения пропана, а *n*-бутан и изобутан подвергаются распаду при более высоких температурах, что согласуется с данными [2] по пиролизу пропан-бутановой углеводородной смеси в присутствии кремнийсодержащих соединений.

Таким образом, проведенные исследования показали, что процесс крекинга смеси легких углеводородов  $C_1-C_4$ , осуществляемый в результате нагревания металлических спиралей из вольфрама, молибдена или нихрома при пропускании через них электрического тока приводит к реакциям расщепления углеводородов с образованием алкенов. По выходу этилена и пропилена, селективности и коксообразованию лучшие результаты были получены при крекинге углеводородной смеси в присутствии вольфрамовой спирали, нагреваемой электрическим током. Эти данные, полученные при относительно низких рабочих температурах (300–600°C), по нашему мнению, благоприятны с точки зрения снижения удельных энергозатрат при получении этилена и пропилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Контракт № 3.640.2014/К).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров Ю.А., Шекунова В.М., Пищурова И.А., Диденкулова И.И., Цыганова Е.И. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. Вып. 6. С. 945.
2. Шекунова В.М., Диденкулова И.И., Цыганова Е.И., Александров Ю.А. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. Вып. 3. С. 429.
3. Шекунова В.М., Сияякин Ю.Т., Диденкулова И.И., Цыганова Е.И., Александров Ю.А., Сияякин Д.Ю. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 2. С. 107 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 2. P. 92].
4. Васильева Н.А., Буянов Р.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. № 12. С. 661.
5. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаиш С.Е., Меньшиков В.А., Аврех Г.Л. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. 240 с.
6. Nakamura D.N. // Oil and Gas J. 2007. V. 105. № 27. P. 205.
7. Антонов А.В., Власов Д.В., Лугина Н.А., Сергейчев К.Ф. // Прикл. физика. 2006. № 6. С. 121.
8. Ерофеев В.И., Восмериков А.В., Кувшинов В.А., Рябов Ю.В., Бугаев С.П., Ковальчук Б.М., Шкатов В.Т. Патент РФ № 2063415 // Б.И. 1996. № 3.
9. Александров Ю.А., Диденкулова И.И., Шекунова В.М. Патент РФ № 2473666 // Б.И. 2013. № 3.
10. Шукин В.А. Патент РФ № 2347802 // Б.И. 2009. № 6.
11. Sekine Y., Haraguchi M., Matsukata M., Kikuchi E. // Catal. Today. 2011. V. 171. P. 116.
12. Rowe M.W., Edgerley D.A., Hyman M., Lakes M. // J. Mater. Sci. Lett. 1979. V. 14. P. 999.
13. Gallagher P.K., Gyorgy E. M., Jones W.R. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 3847.
14. Бухаркин А.К., Пустынникова О.Н., Томенко К.Б. Патент РФ № 2144055 // Б.И. 2000. № 1. Ч. 2.
15. Александров Ю.А., Цыганова Е.И., Шекунова В.М., Диденкулова И.И. Патент РФ № 2345973 // Б.И. 2009. № 10.
16. Чичкань А.С., Чесноков В.В. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 3. С. 377.
17. Уайэтт О., Дью-Хьюз Д. Металлы, керамика, полимеры. М.: Атомиздат, 1979. 578 с.