

УДК 661.99

САЖЕОБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В УСЛОВИЯХ ЧАСТИЧНОГО НАСЫЩЕНИЯ ПАРАМИ ВОДЫ

© 2018 г. Д. С. Лугвищук^{1,*}, П. И. Кульчаковский¹,
Э. Б. Митберг^{1,2}, В. З. Мордкович^{1,2}

¹Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,
Троицк, Москва, Россия

*E-mail: lugvishchuk.d@tisnum.ru

²ООО «ИНФРА технологии», Москва, Россия

Поступила в редакцию 15.10.2017 г.

На испытательной установке некаталитического высокотемпературного парциального окисления метана производительностью 8 н.м³/ч изучено влияние сатурации метана парами воды на сажеобразование при различной степени насыщения. Получены зависимости состава синтез-газа от отношения H₂O/CH₄, а также качественная и количественная зависимости образования сажевых агломератов от степени насыщения парами воды чистого метана и природного газа. Структурные особенности образовавшейся сажи исследованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: высокотемпературное парциальное окисление, синтез-газ, сатурация метана, сажеобразование.

DOI: 10.7868/S0028242118030103

Высокотемпературное парциальное окисление (high-temperature partial oxidation – далее НТРОХ) – один из основных процессов переработки природного и попутного газов. В настоящее время наибольшее распространение имеет другой процесс, – паровая конверсия метана, однако растущие затраты на катализаторы, мировой тренд на диверсификацию сырья, а также растущая производительность заводов ведут к повышению интереса к некаталитическим процессам, таким, как парциальное окисление [1–3].

Некаталитическое парциальное окисление – технология, которая в ряде случаев может существенно сократить капитальные затраты на производство синтез-газа, в частности для процесса Фишера–Тропша [4–7]. Основное преимущество технологии высокотемпературного парциального окисления заключается в компактности и простоте аппаратного оформления, а также в отказе от применения катализатора. Увеличение давления в процессе парциального окисления приводит к росту содержания остаточного метана в продуктах реакции согласно правилу Ле-Шателье. Компенсировать снижение конверсии метана позволяет изменение соотношения O₂/C_f (C_f – углерод в сырье). Увеличение этого соотношения на 5%, приводит к росту температуры пламени на 100 °С, а остаточное содержание метана падает

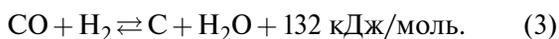
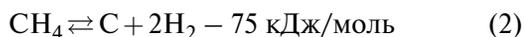
в 6 раз [8]. Соотношение H₂/CO снижается при увеличении значения O₂/C_f.

Чтобы проводить процесс при низких, или приближенных к стехиометрическим, соотношениям O₂/C_f, можно обеспечить протекание процесса в слое инертной засыпки, что приводит к повышенной рекуперации тепла реакции за счет нагрева реагентов излучением с поверхности засыпки. В таких аппаратах открытый факел пламени не образуется, поэтому такой режим работы называют беспламенным или фильтрационным горением. Процесс высокотемпературного парциального окисления в режиме фильтрационного горения исследовали с применением так называемой объемной матричной горелки в работах [9–10]. В этих работах в качестве окислителя использовался воздух, что приводит к получению синтез-газа, богатого азотом, что может оказаться полезным при использовании в технологии производства аммиака из природного газа.

Одна из наиболее острых проблем в технологии некаталитического высокотемпературного парциального окисления природного газа до синтез-газа – это сажеобразование.

К образованию сажи ведут побочные реакции в процессе турбулентного горения:



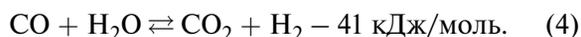


Высокие температуры в реакторе способствуют крекингу углеводородов (УВ), что ведет к сажеобразованию. В работе [11] оценили конверсию топлива JP8 в пористой прослойке. Мольное соотношение O_2/C_f в сырьевом газе составляло 1.0, и температура процесса фиксировалась в интервале от 1380 до 1425 °С. Баланс по углероду показал, что 40 мас.% углерода отложилось на стенках реактора в виде сажи.

В работе [12] авторами проведен эксперимент, целью которого было определить влияние водяного пара на образование сажи. Было установлено, что чем больше объем водяной подложки, на поверхности которой проводили горение жидкого топлива (C_7H_{10}), тем меньше выход сажи. При этом не отмечено, как изменилась конверсия топлива с увеличением объема водяной подложки.

В исследовании [13] авторы изучали процесс парциального окисления при высоких давлениях на пилотной установке с производительностью до 1500 м³/ч по синтез-газу с соотношением $\text{H}_2/\text{CO} \sim 2.02$ при остаточном содержании CO_2 4.19%. Авторы отмечают, что чем выше температура в реакторе, тем выше конверсия метана, а увеличение давления смещает равновесие реакции в сторону образования водорода. В работе не уделили внимания сажеобразованию, объясняя это тем, что количество сажи было сравнительно малым.

Как отмечено в работах [14, 15], введение пара увеличивает выход синтез-газа, уменьшает сажеобразование и защищает катализатор. Водяной пар часто применяют в каталитических процессах получения синтез-газа в роли основного или вторичного окислителя. Добавление пара в процесс парциального окисления промотирует реакции парового риформинга и равновесия водяного газа (4), которые увеличивают концентрацию водорода в синтез-газе:



Отмечается, что в присутствии пара усиливается турбулентность, что дает более распределенное протекание реакции в объеме. Авторы также отмечают, что следует добавлять ограниченное количество пара, т.к. эндотермическая природа парового риформинга уменьшает температуру в зоне реакции, а это ограничивает скорость протекания процесса и приводит к снижению конверсии метана. Также отмечается, что пар может играть роль термического разбавителя, что совпадает с выводами в других работах [11, 12].

В ряде работ [11–15] авторы выражают разные точки зрения на влияние температуры процесса парциального окисления на выход сажи. Различия эти связаны прежде всего с аппаратным оформлением при проведении экспериментов. При этом не уделяется внимания тому, вследствие чего увеличивается соотношение H_2/CO , – например, за счет увеличения концентрации H_2 или за счет уменьшения концентрации CO . Такие зависимости могут дать глубокое понимание причины образования сажи при изменении различных параметров процесса.

Таким образом, систематические сведения о сажеобразовании в ходе высокотемпературного парциального окисления, влиянии водяного пара и влиянии присутствия старших гомологов метана в природном газе в литературе отсутствуют, что привело к постановке экспериментальных исследований в настоящей работе.

Цель настоящей работы – изучение сажеобразования в процессе высокотемпературного парциального окисления природного газа и чистого метана при сатурации сырья парами воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка некаталитического высокотемпературного парциального окисления метана предназначена для исследования как конструкторских решений реактора парциального окисления, так и самого процесса парциального окисления.

Технические характеристики установки представлены в табл. 1. Длина камеры горения составляла 210, а диаметр 25 мм.

Подачу технологических газов: технического кислорода, природного газа (состав см. в табл. 2), метана (чистота 99.99%), азота осуществляли от газовых баллонных рампы, оборудованных газораспределительной гребенкой. Осушку осуществляли с использованием цеолитовых ловушек, на цеолите КА-НППГ, и регулировали с помощью контроллеров массового расхода Bronkhorst EL-FLOW модели F-201CV. Регуляторы расхода дают возможность подавать газы в интервалах, указанных в табл. 1, это позволяет как моделировать состав воздуха, так и составлять смеси других соотношений. Степень насыщения парами воды определяли, контролируя температуру воды. Профиль температуры в реакторе регистрировали термометрами “Тесей” типа ТППТ, в смесителе термометрами типа “ХА”. Давление в реакторе парциального окисления фиксировалось с помощью датчиков давления “БД мод. ПД-Р”, с диапазоном измерения 0–1.0 МПа.

Анализ газа проводили методом газо-адсорбционной хроматографии на приборе “Кристалл-Люкс

Таблица 1. Технические характеристики установки

Технические характеристики	
Газы, используемые в установке	
CH ₄	от 0.14 до 2.6 м ³ /ч
O ₂	от 0.10 до 1.3 м ³ /ч
N ₂	от 0.1 до 6.0 м ³ /ч
Температура обогреваемых линий	до 400 °С
Температура в реакторе	до 1500 °С
Температура сатуратора	до 100 °С

Таблица 2. Состав природного газа

Наименование компонента	об. %
Кислород	0.059
Азот	1.124
Метан	94.749
Диоксид углерода	0.162
Этан	2.743
Пропан	0.949
<i>изо</i> -Бутан	0.094
<i>n</i> -Бутан	0.093
<i>изо</i> -Пентан	0.017
<i>n</i> -Пентан	0.011

4000М". Для разделения CO, CH₄ и N₂ использовали хроматографическую колонку с молекулярными ситами СаА (3 м × 3 мм). Для разделения CO₂ и углеводородов C₂–C₄ применяли колонку NaueSep (3 м × 3 мм), режим анализа – температурно-программированный (60–200 °С, скорость нагрева – 10 °С/мин). Газ-носитель – гелий (скорость – 20 мл/мин). Детектор – катарометр.

Принципиальная схема установки представлена на рис. 1. Газы из разделительной гребенки (1):

метан (или природный газ), азот и кислород поступают на регуляторы массового расхода (2). Увлажнение углеводородного сырья осуществляли в сатураторе барботажного типа (3). Сырьевая смесь поступала в разогретый до заданной температуры смеситель, в котором данная смесь гомогенизировалась. Далее подогретые и полностью смешанные газы поступали в реактор парциального окисления (4), где их воспламенение осуществляли с помощью высоковольтного импульса через

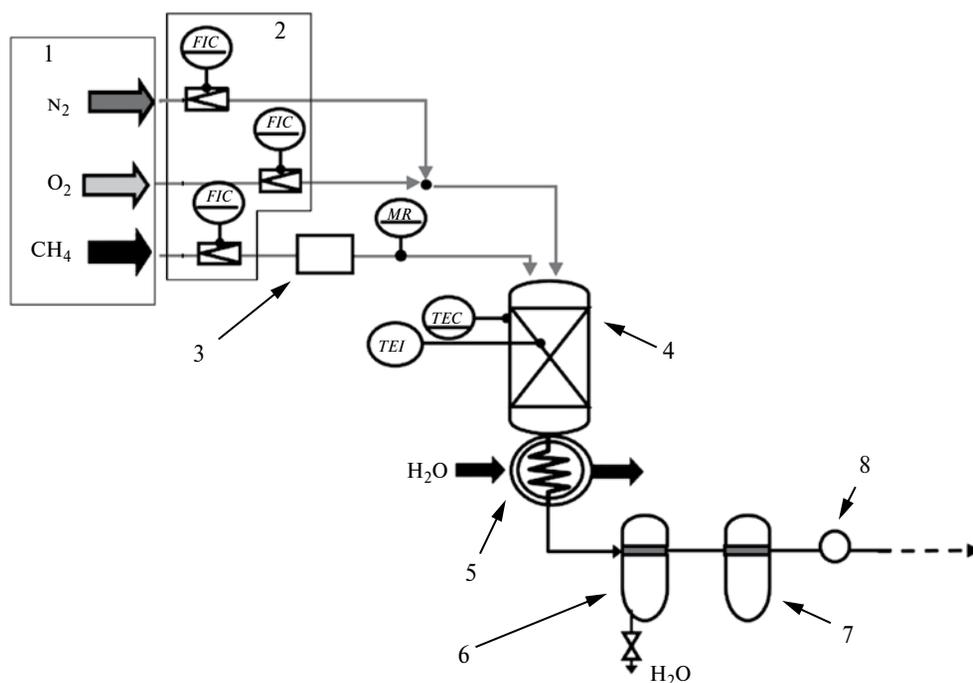


Рис. 1. Принципиальная схема установки: 1 – гребенка, 2 – регулятор массового расхода, 3 – сатуратор барботажного типа, 4 – реактор парциального окисления, 5 – холодильник, 6 – сепаратор-каплеуловитель, 7 – угольный фильтр, 8 – точка отбора пробы.

введенные в газовый поток электроды. Перед началом эксперимента камеру горения реактора прогревали в режиме полного окисления в течение 60 мин, (расходы газов в таком режиме $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2: 0.14/0.28/1 \text{ м}^3/\text{ч}$). Это также необходимо для стабилизации режима горения. Переход к режиму парциального окисления (см. табл. 3) производили при увеличении расхода метана и кислорода, с одновременным снижением соотношения O_2/CH_4 и уменьшением подачи азота до нуля. Реакция протекала при температуре 1100–1400 °С и при давлении не более 0.3 бар изб. Образующиеся дымовые газы, состоящие в основном из синтез-газа, по истечению из камеры горения реактора парциального окисления, попадали в зону закали, осуществляемой на холодильнике (5), расчеты которого представлены в работе [17]. На холодильнике завершалась стадия обрыва цепи радикально-цепной реакции парциального окисления и, таким образом, стабилизировался состав газовой смеси. Образовавшийся синтез-газ поступал в сепаратор-каплеуловитель (6), в котором вода синтеза отделялась от отходящих газов процесса. После сепаратора, осушенный синтез-газ проходил через угольный фильтр (7) “АФ-008-х”, на котором задерживалась оставшаяся в газовом потоке сажа. Очищенный синтез-газ отбирали для газовой хроматографии, используя точку отбора пробы (8), затем утилизировали на факеле. Время одного эксперимента составляло 100 мин, газовые пробы отбирали каждые 50 мин. Стабилизация режима по температуре и давлению в реакторе достигалась на 10–15-й мин эксперимента. Экспериментальные данные получены с использованием одной и той же реакторной сборки. Перед каждым испытанием проводили отжиг реакторной трубы на воздухе, для удаления оставшейся на стенках сажи. Мольные соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ варьировали от 0 до 0.79.

Таблица 3. Входные характеристики для серии экспериментов

Природный газ или метан (объемный расход)	0.8 м ³ /ч
O ₂ (объемный расход)	0.6 м ³ /ч
N ₂ (объемный расход)	0 м ³ /ч
Температура обогреваемых линий	170 °С
Время работы в режиме РОХ	100 мин

Условия для каждого эксперимента и составы продуктов конверсии представлены в сводной табл. 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по составу продуктов для серии экспериментов и средние эквивалентные значения представлены в табл. 4. После каждого проведенного эксперимента проводили визуальный осмотр камеры горения и фиксировали состояние ее стенки.

В ходе экспериментов установлено, что при незначительном увеличении мольного соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ с 0 до 0.07, при использовании природного газа, соотношение H_2/CO выросло с 1.60 до 1.65. В случае эксперимента с чистым метаном соотношение поднялось с 1.61 до 1.66 соответственно. Следует отметить незначительный рост концентраций CO_2 в обоих экспериментах, а также снижение концентрации CO . Данная закономерность вполне ожидаема в связи с протеканием реакции (4) и наблюдается во всех случаях, кроме экспериментов с максимальной сатурацией. При этом в данных экспериментах наблюдали крайне низкую конверсию углеводородного сырья, что говорит о подавлении парциального окисления присутствием слишком большой концентрации водяного пара. Соответственно, остаточное содержание кислорода в экспериментах не превышало 1 об.%, за тем же исключением. Также можно наблюдать, что с увеличением соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, вследствие протекания реакции (4), увеличивается соотношение H_2/CO , но падает конверсия метана (рис. 2).

По результатам, полученным в экспериментах № 4 и 8, можно сделать вывод, что при больших концентрациях водяного пара, эндотермическая

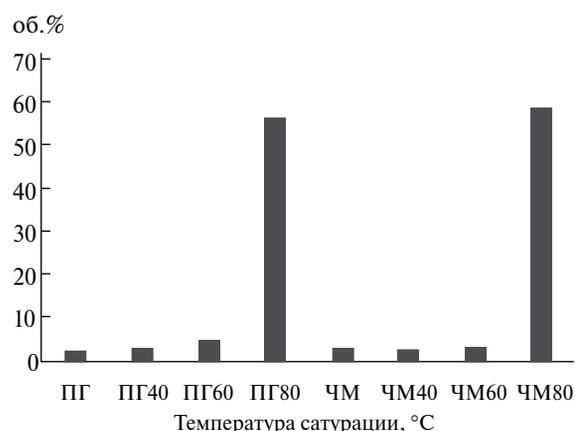


Рис. 2. Содержание остаточного метана в газовых продуктах.

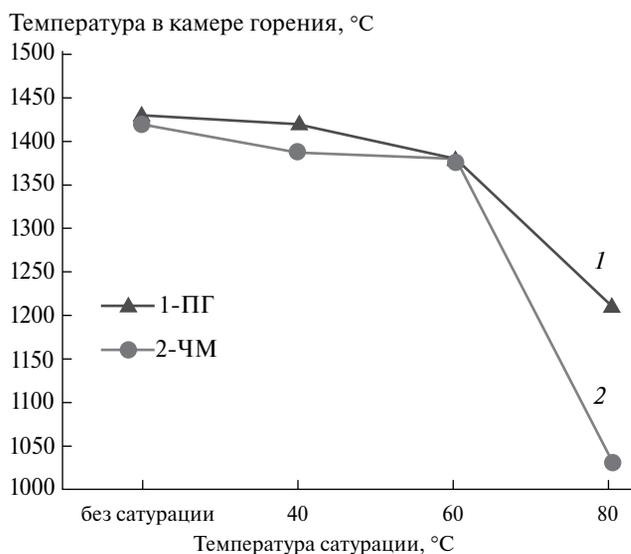
Таблица 4. Условия экспериментов и составы газовых продуктов конверсии

№ Эксперимента	1	2	3	4	5	6	7	8
Углеводородное сырье	ПГ	ПГ	ПГ	ПГ	ЧМ	ЧМ	ЧМ	ЧМ
Температура сатурации, °С	–	40	60	80	–	40	60	80
Температура в камере горения, °С	1430	1420	1380	1210	1420	1390	1380	1030
Мольное соотношение H ₂ O/CH ₄	0.00	0.07	0.22	0.79	0.00	0.07	0.22	0.79
H ₂	56.99	56.54	54.83	7.06	55.84	55.15	57.39	11.07
O ₂	0.07	0.12	0.07	33.76	0.35	0.81	0.05	30.41
CO ₂	3.73	4.24	5.6	1.06	3.78	4.08	5.23	0.13
N ₂	0.57	0.77	0.66	0.38	1.55	3.33	0.02	0.03
C ₂ H ₄	0.09	0.14	0.2	0.02	0.12	0.09	0.13	0
CH ₄	2.22	2.71	4.56	56.27	2.67	2.41	3.11	58.36
C ₂ H ₆	0.82	1.28	1.78	1.10	0.99	0.82	1.23	0
CO	35.51	34.2	32.3	0.00	34.7	33.31	32.84	0
C ₃ H ₆	0	0	0	0.35	0	0	0	0
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100
Соотношение H ₂ /CO	1.60	1.65	1.70	0.00	1.61	1.66	1.75	0.00

природа реакции парового реформинга оказывает существенное влияние на реакцию парциального окисления. Температура реакции уменьшается с ростом температуры сатурации (рис. 3), что и приводит к упомянутому подавлению реакции парциального окисления.

Из данных, представленных на рис. 3, видно, что в режиме сухого парциального окисления температура в реакторе – максимальная, 1430 °С. Наиболее низкую температуру наблюдали при температуре сатурации 80 °С, в эксперименте с чистым метаном она составляла 1030 °С. Малые концентрации водяного пара в метане незначительно понижали температуру пламени. При увеличении соотношения H₂O/CH₄ от 0 до 0.22 температура в камере горения уменьшилась на 50 °С и на 40 °С, для случаев с использованием природного газа и чистого метана соответственно.

В результате работы было установлено, что влияние соотношения H₂O/CH₄ на сажеобразование

**Рис. 3.** Влияние сатурации углеводородного сырья водой на температуру в камере горения.

неоднозначно. Общее количество образовавшейся сажи существенно не менялось вследствие введения водяного пара в реакционную смесь. Зато добавление пара однозначно уменьшало высоту сажевого депозита на стенках реакторной трубы, предположительно за счет увеличения скорости турбулентного потока. Это свидетельствует о том, что образование зародышей сажи и их рост в полноценные частицы происходит относительно медленно и требует времени, сопоставимого с временем пребывания в реакторе при использованных скоростях, то есть порядка 10 мс, так что изменение времени пребывания на ~ 10 мс не позволяет доставить окислитель в зоны камеры горения, богатые углеводородным сырьем. Кроме того, очевидно, что процесс этот происходит не на поверхности стенки реактора, а в газовой фазе. Дефицит окислителя и недостаточно высокая температура [18] приводят к тому, что начинают выпадать ароматические зародыши, переходящие в полициклические ароматические углеводороды за счет ацетилена [16], которые далее коагулируют в сажу. Интересно, что в экспериментах № 4 и 8, с низкой конверсией метана, видимых следов сажи не обнаружили.

Анализ литературы и производственного опыта таких компаний как Shell, приводит к выводу, что старшие гомологи метана (этан, пропан) входящие в состав природного газа (состав см. табл. 2), могут выступать источниками ацетилена [16], который является прекурсором сажеобразования. В связи с этим интересны сравнительные наблюдения сажеобразования при парциальном окислении природного газа и чистого метана.

На рис. 4 представлены фотографии реакторной трубы, сделанные после экспериментов № 2 и 6 (с ПГ и ЧМ) соответственно. Количество сажи, образовавшейся в камере горения в результате экспериментов с использованием природного газа значительно больше, чем в испытаниях с чистым метаном. Вероятнее всего, старшие

гомологи метана в результате пиролиза, протекающего в устье образования факела пламени, способствуют образованию ацетилена в зоне, богатой углеводородным сырьем. Вследствие этого, сажа начинает образовываться в непосредственной близости к поверхности сопла и покрывает стенки реакторной трубы. С увеличением площади покрытия стенки реакторной трубы, сажа начинает влиять на конфигурацию пламени. Пламя теряет тепло вследствие радиационного излучения частиц сажи. Таким образом, процесс сажеобразования оказывает влияние на кинетику химических реакций в процессе парциального окисления. В экспериментах с использованием чистым метаном отмечается кольцеобразное осаждение сажи на стенке, на выходе из камеры горения, — это может свидетельствовать о медленной закатке синтез-газа, или о недостаточной турбулизации процесса горения, а также о необходимости подачи дополнительного источника окислителя в камеру горения в виде перегретого пара или кислорода.

Анализ сажи методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследование ПЭМ проводили на электронном микроскопе JEM-2010 при ускоряющем напряжении 160 кВ. Для анализа элементного состава образца использовали энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию. Исследование с использованием сканирующей электронной микроскопии проводили на приборе JEOL JSM-7600F с ускоряющим напряжением 15 кВ (разрешение до 1 нм), с термополевой эмиссией.

Так как путей для сажеобразования довольно много, морфология образцов сажи может дать важную информацию касательно ее происхождения. Зная природу образования сажи, можно устранить ее причину. Сканирующая электронная микроскопия (рис. 5б) показывает глобулярные структуры диаметром порядка 1 мкм, агрегированные в образования диаметром порядка



Рис. 4. Образование сажи в процессе парциального окисления: (а) состояние реакторной трубы после эксперимента № 2 (природный газ), (б) состояние реакторной трубы после эксперимента № 6 (чистый метан).

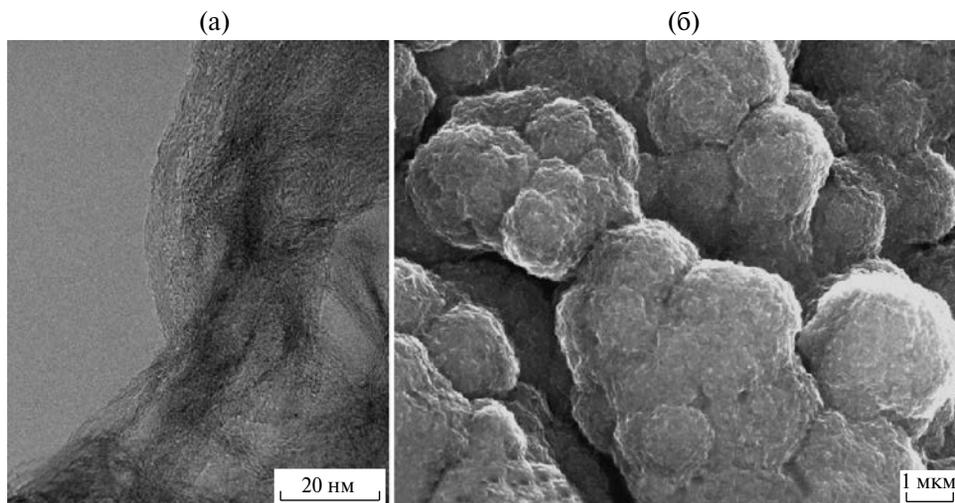


Рис. 5. Исследование образца сажи методами: (а) ПЭМ; (б) СЭМ.

4 мкм. Глобулярная морфология подтверждает гипотезу о сажеобразовании и росте в газовой фазе, а не на поверхности стенки реактора [18]. Просвечивающая электронная микроскопия (рис. 5а) показывает ярко выраженную графитовую структуру внутри глобул, что характерно для частиц, образовавшихся и выросших при высоких температурах (аморфные частицы растут в зоне охлаждения, при температурах ниже 500 °С [18]). Межслоевое расстояние в образовавшихся частицах сажи составляет 0.340 нм, что подтверждено и методом рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, в работе изучено влияние паров воды на процесс высокотемпературного парциального окисления природного газа и чистого метана. Установлено, что увеличение соотношения H_2O/CH_4 приводит к повышению соотношения H_2/CO . Повышение количества водяного пара, вводимого в процесс парциального окисления, приводит к снижению конверсии углеводородного сырья. Примечательно, что в широком интервале соотношений H_2O/CH_4 количество, характер выпадения и структура сажи существенно не меняются, но при критическом соотношении $H_2O/CH_4 = 0.79$, наблюдается отсутствие сажи, что, вероятно, является следствием низкой конверсии метана в реакции парциального окисления.

Использование чистого метана в качестве углеводородного сырья вместо природного газа позволило исключить образование сажи в камере горения и локализовать ее осаждение на стенках в зоне перед холодильником закалки синтез-газа, что позволит в будущем проводить более длительные эксперименты.

Исследования методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа позволили установить, что образующаяся сажа состоит из микрометрических глобулярных частиц с графитовой структурой, что характерно для частиц углерода, образовавшихся и выросших в газовой фазе при высокой температуре, а не на поверхности стенки реактора.

Результаты работы дают возможность для дальнейшего совершенствования данного процесса с достижением подавления сажеобразования за счет повышения температуры в камере или непосредственного впрыска окислителя.

Исследования выполнены в рамках Соглашения 14.593.21.0007 Министерства образования и науки РФ (ID RFMEFI59317X0007). Исследования методами электронной микроскопии в работе выполнены на оборудовании ЦКП «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов» (ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ).

Авторы выражают благодарность Б.А. Кульницкому, И.В. Пережогину, С.Н. Полякову и Л.А. Иванову за проведение измерений методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Global Gas Flaring Reduction Partnership (GGFR), World Bank, Brochure, October 2011. URL: http://siteresources.worldbank.org/INTGGFR/Resources/GGFR_NewBrochure%28Oct2011%29.pdf
2. Woolderink, Marc Hendrikus Franciscus / PhD thesis, Soot Formation in Ultra-rich Turbulent Combustion of Natural Gas at Elevated Pressure, University of Twente, Enschede, The Netherlands, September, 2014.

3. Förster T., Voloshchuk Y., Richter A., Meyer B. // Fuel. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.089>
4. T. van Helvoort, Senden V.M. Gas to Liquids: Historical Development of GTL Technology in Shell, // Shell International B.V., 2014. DOI 10.1515/gps-2014-0061
5. M. van der Burgt, C.J. van Keeuwen, S.T.S.J.J. del'Amico // Stud. Surf. Sci. Catal. 1988. V. 36. P. 473.
6. Brüggemann P., Seifert P., Meyer B., Müller-Hagedorn M. // Chemical Product and Process Modeling. 2010. V. 5. № 1. Article 1.
7. Bedetti G., Philippi E., Zanichelli L., Burners for synthesis gas generation // Nitrogen – International conference & exhibition, 2001, Tampa, US
8. DuBois Eastman // Ind. and Eng. Chemistry. 1956. V. 48. № 7. P. 1118.
9. Никитин А.В., Савченко В.И., Седов И.В., Тимофеев К.А., Шмелев В.М., Арутюнов В.С. // Горение и взрыв. 2017. Т. 10. № 1. С. 28.
10. Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Никитин А.В., Шаповалова О.В., Тимофеев К.А., Фокин И.Г., Седов И.В., Савченко В.И. // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 11. С. 1450.
11. Colin H. Smith, Daniel I. Pineda, Casey D. Zak, Janet L. Ellzey // Intern. J. of hydrogen energy. 2013. № 38. P. 879.
12. Richard J., Garo J.P., Souil J.M., Vantelon J.P., Knorre V.G. // Fire Safety J. 2003. № 38. P. 569.
13. Richter A., Seifert P., Compart F., Tischer P., Meyer B. // Fuel. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.004>
14. Scenna R., Gupta A.K. // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.012>.
15. Roth K., Wirtz S. // Chem. Eng. Technol. 2007. V. 30. P. 782. <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.200600399>
16. Li Q., Wang T., Liu Y., Wang D. // Chem. Eng. J. 2012. P. 235.
17. Деревич И.В., Фокина А.Ю. // Инженерный журнал наука и инновации. 2013. Т. 20. № 8. С. 1.
18. Березкин И.В. Углерод. Замкнутые наночастицы, наноструктуры, материалы. М.: Издательство “АртЭго”. 450 с.