



Исследование Методов Улучшения Октанового Числа Автомобильных Топлив Для Двс

Одилов Одилжон

Доцент кафедры наземных транспортных систем и их эксплуатации, Ферганского политехнического института, Республика Узбекистан, г. Фергана

Абдуллаев Мухаммадсуюф

Докторант кафедры наземных транспортных систем и их эксплуатации Ферганского политехнического института, Республика Узбекистан, г. Фергана

Аннотация

В данной статье приведены вопросы получения моторных топлив с улучшенными экологическими свойствами и ограниченным содержанием ароматических углеводородов. Исследования качества бензиновой фракции НК-180 °С синтеза Фишера – Тропша показано, что продукт практически по всем параметрам (кроме показателя плотности) соответствует экологическому классу К5 действующего ГОСТ на автомобильные бензины. ГОСТ 32513-2013 на автомобильные бензины и может быть использован как компонент при приготовлении товарного автобензина.

Ключевые слова: ароматических углеводороды, изобутан, синтез Фишера – Тропша, изопарафиновые углеводороды, бифункциональные катализаторы, реактивные и дизельные топлива, пиллар-глина, никелевые катализаторы, олигомеризации, каменный уголь.

Введение

В настоящее время остро стоит вопрос получения моторных топлив с улучшенными экологическими свойствами и ограниченным содержанием ароматических углеводородов. При этом вовлечение в переработку природного и нефтезаводских газов приобретает все большую актуальность.

Для получения высокооктанового компонента автобензинов наиболее часто используется процесс алкилирования изобутана олефинами C₃–C₄. Но ввиду ограниченности запасов изобутана вновь возрастает интерес к альтернативным процессам, в том числе и к синтезу Фишера – Тропша, как к «поставщику» изо- алканов, используемых в качестве компонентов моторных топлив, отвечающих эксплуатационным и экологическим стандартам для современных двигателей внутреннего сгорания.

Основная часть

В основе синтеза Фишера – Тропша лежит взаимодействие CO и H₂. В промышленности этим методом получают тяжелые линейные алканы, которые далее подвергаются реакциям гидрокрекинга и гидроизомеризации.

Прямой синтез изопарафиновых углеводородов заданного состава из синтез-газа возможен при совмещении стадии синтеза Фишера – Тропша с последующими стадиями гидрокрекинга – гидроизомеризации продуктов в одном реакторе, либо с использованием высокоселективных бифункциональных катализаторов. В этой связи синтез новых катализаторов и исследование закономерностей синтеза Фишера – Тропша на модифицированных пиллар- глинах с получением углеводородов заданного состава является актуальной и практически важной задачей.



Основные доказанные запасы нефти на 2014 год по данным ВР составили 1360 трлн баррелей

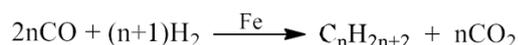
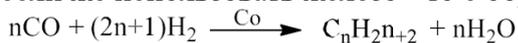
Первое место по имеющимся запасам нефти в мире в последние годы традиционно занимает Венесуэла, на территории которой расположен нефтеносный пояс Ориноко с ресурсами тяжелых и сверхтяжелых нефтей [9]. Лидирующие позиции по запасам легкой нефти занимает Саудовская Аравия. Виды топлив, которые можно получить из нефти, очень много [11]. Основными являются сжиженный нефтяной газ, бензин, реактивные и дизельные топлива, судовые и котельные топлива, кокс и другие.

В последние десятилетия интерес к синтезу Фишера – Тропша изменился в результате повышения экологических требований, изменения запасов ископаемой энергии и высоких цен на нефть.

Основной целью этого процесса является создание синтетического заменителя нефти для использования в качестве смазочных материалов или топлива [12].

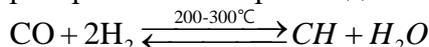
Сегодня движущими силами развития синтетических видов топлива являются забота об окружающей среде, повышение цены на нефть, ее ограниченные запасы [23].

Синтез Фишера – Тропша был открыт в 1920 г. Ф. Фишером и Г. Тропшем. При использовании кобальта в качестве катализатора реакция идет с образованием воды, если же использовать железо - то с образованием диоксида углерода [23].



Реакция протекает с большим выделением тепла (165 – 205 кДж на каждую CH_2 -группу углеводорода).

Никелевые катализаторы применяют в производстве метана [24]:



В разных странах синтез Фишера – Тропша уже получил промышленное внедрение. Сейчас в мире синтезом Фишера - Тропша производится более 5 млн т углеводородов. В России аналогичная установка, вывезенная из Германии после II Мировой войны, была размещена на Новочеркасском заводе синтетических продуктов (Ростовская обл.), где до 2000 г. на кобальтмагнийциркониевом катализаторе при температуре 170 – 200 °С производилось 50000 т углеводородов, в качестве сырья использовались каменный уголь, природный газ [25].

Продукты синтеза Фишера – Тропша обладают исключительным качеством с точки зрения содержания водорода, однородности молекулы, температуры застывания, характеристик горения и содержания серы. Эти продукты имеют высокую рыночную стоимость. Углеводороды, состоящие из цепочки длиной 5 – 10 углеродов [26], после изомеризации с целью повышения октанового числа, в основном используются в качестве моторного топлива. Более короткие продукты, такие как бутан и пропан, могут далее в процессе олигомеризации конвертироваться в бензин. Дизельное топливо синтеза Фишера – Тропша характеризуются высокой линейностью, низким выходом ароматических соединений и имеет превосходные качества по сравнению с дизельными фракциями, полученными от других процессов. Оно имеет высокое значение цетанового числа. Нормальные парафины могут либо использоваться в качестве сырья для синтез-газа [27] или могут быть использованы в качестве топлива, например, синтетического природного газа, для бытовых нужд или вводиться непосредственно в газовую турбину для выработки электроэнергии. Тяжелые продукты могут направляться на каталитический крекинг для получения низкомолекулярных продуктов [28].

Основными металлами для катализаторов процесса Фишера – Тропша являются



кобальт, железо [1] и никель [2].

В качестве носителей используются силикагель, оксиды алюминия и титана. Природный монтмориллонит, модифицированный пропиткой $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, оказался активен в реакции Фишера – Тропша [3].

Из металлов платиновой группы иридий, палладий и платина показали небольшую активность [4]. Титан, ванадий, хром и марганец до настоящего времени не нашли применения в качестве основы катализаторов синтеза Фишера – Тропша, так как их оксиды при температуре, допускаемой при получении катализатора, трудно или совсем не восстанавливаются до металла. С другой стороны, молибден образует карбид, который внедряется в решетку металла и при умеренной температуре может восстанавливаться.

В настоящее время проводятся исследования по разработке катализаторов Фишера – Тропша [4, 5-6].

Так, промотирование калием приводит к усилению взаимодействия между молибденом и алюминием при использовании карбонилированных молибденовых катализаторов на основе оксида алюминия [7]. При этом образуются легкие олефины и длинноцепные углеводороды нормального строения.

При промотировании рутением катализатора $\text{Co}-\delta\text{Al}_2\text{O}_3$ увеличивается селективность по отношению к α -олефинам и высокомолекулярным углеводородам. Добавление циркония к катализатору $\text{Co}/\text{SBA}-15$ также привело к

увеличению селективности по отношению к длинноцепным углеводородам нормального строения $\text{C}_{12} - \text{C}_{22}$ [8]. Промотирование железного катализатора рутением приводило к значительной стабильности катализатора в присутствии воды и высокой конверсии CO [9].

Пропитка кобальтом β -цеолитного катализатора привела к увеличению выхода бензиновой фракции $\text{C}_5 - \text{C}_{11}$, при этом получались, в основном, изо- парафины (более 60 %) [10]. Промотирование кобальтом катализатора Co/GNS привело к увеличению конверсии CO на 12 % [10]. Метод приготовления PEG- additive позволил получить на катализаторе $\text{CoRu}/\text{ZSM}-5$ больше бензиновой фракции, чем на катализаторе $\text{Co}/\text{ZSM}-5$ [11].

Использование носителя с активированным углем увеличивает как активность катализатора, так и селективность по отношению к C_{2+} -углеводородам, одновременно снижая селективность по отношению к CH_4 и CO_2 [12].

Кобальтовые катализаторы, нанесенные на мезопористый диоксид кремния, полученные в сверхкритическом CO_2 , показали конверсию CO 46,7 %, что в полтора раза выше, чем при применении катализатора, полученного обычным методом [13].

Добавление циркония или марганца в катализатор $\text{Ru}/\text{Q}10$ привело к увеличению конверсии CO , селективности образования C_{5+} за счет ингибирования рутения [14]. Также известно, что при добавлении ZrO_2 к кобальтовым катализаторам, уменьшается дисперсность кобальта, что приводит к росту активности катализатора, следовательно, к уменьшению селективности в отношении образования тяжелых углеводородов [15]. При промотировании кобальтовых катализаторов 8 % ZrO_2 было получено большее количество разветвленных алканов по сравнению с непромотированным катализатором [16].

Катализаторы, промотированные композитными редкоземельными элементами (Re , La , Ce), имеют лучшую эффективность синтеза Фишера – Тропша, чем непромотированные и отдельные редкоземельные катализаторы. Конверсия CO значительно возросла, селективность по CH_4 и $\text{C}_2 - \text{C}_4$ значительно снизилась,



селективность для длинноцепных углеводов значительно возросла (для C₅₊ 80,25 % при 220 °С, 78,02 % при 240 °С) [17].

Добавление платины, иридия или родия к кобальтовому катализатору, нанесенному на оксид алюминия, приводит к существенному повышению активности для превращения синтез-газа в углеводороды, даже в отсутствии дополнительного металлического или металлоксидного промоторов [18]. Синтез- газ можно превращать в жидкие углеводороды, используя катализатор, содержащий кобальт, активного в синтезе Фишера – Тропша, и, по крайней мере, один нечувствительный к нагрузке второй металл, выбранный из группы, состоящей из платины, иридия, и родия, на носителе - оксиде алюминия для получения готового катализатора, который дает положительные пики в дифракционной картине в интервале 2 Θ от около 65 до 70, где Θ - угол рефракции. Второй металл присутствует в относительно меньших количествах, чем кобальт. Катализатор предпочтительно содержит около 5-60 % масс. кобальта и содержит второй металл в количестве от 0,1 до 50 % масс. от содержания кобальта в катализаторе [19]. Оксидом алюминия предпочтительно является гамма-окись алюминия [20].

Добавление одного или более из металлов из группы, состоящей из платины, иридия и родия к катализатору, состоящему главным образом из кобальта на носителе – оксиде алюминия, приводит к существенному повышению активности превращения синтез-газа в углеводороды [21]. Платина, иридий и родий сами по себе очень активны как катализаторы Фишера – Тропша, и было неожиданным, что добавление других благородных металлов к кобальтовому катализатору не приводит к значительному повышению активности. Улучшения при добавлении платины, иридия и родия к кобальтовому катализатору не наблюдается, если каталитические компоненты нанесены на другие носители, нежели оксид алюминия, например, на диоксид кремния или титана.

За счет добавления никеля в качестве промотора к кобальту на поверхности оксида алюминия, активность, стабильность и селективность катализатора возрастает в зависимости от состава и типа используемого оксидного носителя [22]. Никель может быть введен путем пропитки водным раствором Ni(NO₃)₂ или любым другим раствором, содержащим никель, например, в виде двухвалентного иона или комплекса. Никель может находиться в том же самом пропитывающем растворе, который содержит кобальт и другие необязательные промоторы, или никель вводят на отдельной стадии пропитки. После пропитывания катализатор сушат и прокаливают при относительно умеренной температуре до 600 °С, обычно при 200 – 400 °С, но в любом случае избегают образования любого заметного количества никелевой шпинели. Замысел этого изобретения заключается в том, что никель, по меньшей мере, частично будет восстанавливаться на последующей стадии восстановления для того, чтобы играть активную роль в качестве промотора кобальта. Количество никеля, которое необходимо для достижения промотирующего эффекта и для оптимизации этого эффекта, будет изменяться для различных каталитических систем, в зависимости от таких факторов, как количество кобальта, типа носителя, типа других промоторов или модификаторов и способа получения катализатора.

Активность метанирования монооксида и диоксида углерода в метан может быть также улучшена путем сплавления железа с кобальтом в специфических соотношениях металлов. Также предлагается способ гидрирования оксидов углерода, включающий контактирование газовой смеси, содержащей оксиды углерода и водород, с катализатором, состоящим из биметаллического сплава железо-кобальт в качестве активного каталитического вещества, фиксированного на носителе из оксида, в котором атомное отношение железо:кобальт колеблется между 0,05 и 2 [23].



Источник хрома в сочетании с осажденным железным катализатором применяют предпочтительно для достижения, по меньшей мере, одного из результатов, выбранных из группы, включающей [24]:

- снижение концентрации органической кислоты в углеводородах и их оксигенатах, образующихся в результате процесса Фишера – Тропша;
- повышение активности осажденного железного катализатора с целью преобразования CO и H₂ в углеводороды и, возможно, в их оксигенаты;
- снижение концентрации метана, образующегося в результате процесса Фишера – Тропша;
- уменьшение образования свободного углерода на осажденном железном катализаторе;
- повышение концентрации разветвленных углеводородов и, возможно, их оксигенатов, образующихся в результате процесса Фишера – Тропша;
- повышение концентрации оксигенатов, образующихся в результате процесса Фишера – Тропша;
- повышение концентрации C₄₊ углеводородов и их оксигенатов, образующихся в результате процесса Фишера – Тропша.

Структурными промоторами, как правило, являются Al₂O₃, ThO₂, MgO и CaO. При их использовании катализатор обладает развитой поверхностью, также они препятствуют рекристаллизации каталитически активной фазы [25].

Если используют промоторы, то они присутствуют в таком количестве, чтобы весовое отношение промотора к катализатору составляло от 0,01:1 до 1:1, предпочтительно от 0,025:1 до 0,1:1. Если катализатор содержит кобальт, то он присутствует в количестве в пределах от 2 до 50 % масс., предпочтительно от 5 до 20 % масс. [26].

Для железных катализаторов синтеза Фишера – Тропша энергетическими промоторами являются карбонаты щелочных металлов [27].

Промоторы, обладающие кислотными свойствами, которые часто используются в качестве структурных, могут оказывать нейтрализующее действие щелочных промоторов. Перед проведением процесса необходимо очистить сырье, так как неочищенный газ может дезактивировать катализатор [28].

Очистка газа включает в себя:

- первичную очистку водой;
- очистку карбонилсульфидом;
- вторичную очистку водой;
- аминовую очистку;
- обработку в камере сгорания для преобразования соединений серы в диоксид серы.

Аминовая очистка газа является наиболее популярным способом удаления серосодержащих соединений.

Из синтез-газа следует удалять пыль, мелкие частицы, так как они способствуют коррозии аппаратов и увеличению вредных выбросов в атмосферу. Для этого используется горячая и холодная фильтрация при помощи рукавных фильтров. Разработан фильтр с площадью поперечного сечения при равной высоте рукавов меньше, чем у прототипов, почти в два раза [29].

Сероводород, присутствующий в синтез-газе, удаляется очисткой с помощью извести или каустической соды. Также известен способ очистки с помощью установки



для очистки газа от сероводорода с двумя жидкоструйными насосами-инжекторами и двумя колоннами промывки газа абсорбентом [30].

Синтез Фишера – Тропша, направленный на превращение синтез-газа (смеси $\text{CO} + \text{H}_2$) в синтетическое моторное топливо, был открыт в 1926 г. и реализован в промышленности Германии в 1940-е гг.: фирмой Rurchemie был создан ряд промышленных технологических схем процесса Фишера – Тропша при атмосферном и повышенном давлении, которые были заложены в основу восьми заводов, построенных по государственному заказу и совокупно производивших к 1944 г. почти 600 тыс. т/год синтетических жидких топлив.

Процесс проводился либо при нормальном давлении (0,1 МПа), либо при повышенном (1,0 – 2,0 МПа). Типичными катализаторами реакций являлись Ni, Co, Fe и Ru [31]. В данном случае используются Ni и Co катализаторы. Несмотря на сравнительную сложность конструкции, аппараты с неподвижным слоем катализатора наиболее приспособлены для проведения таких экзотермических реакций, как синтез Фишера – Тропша, и позволяют достаточно надёжно управлять процессом [31].

На рисунке 1 показана принципиальная схема синтеза Фишера – Тропша при нормальном давлении [32].

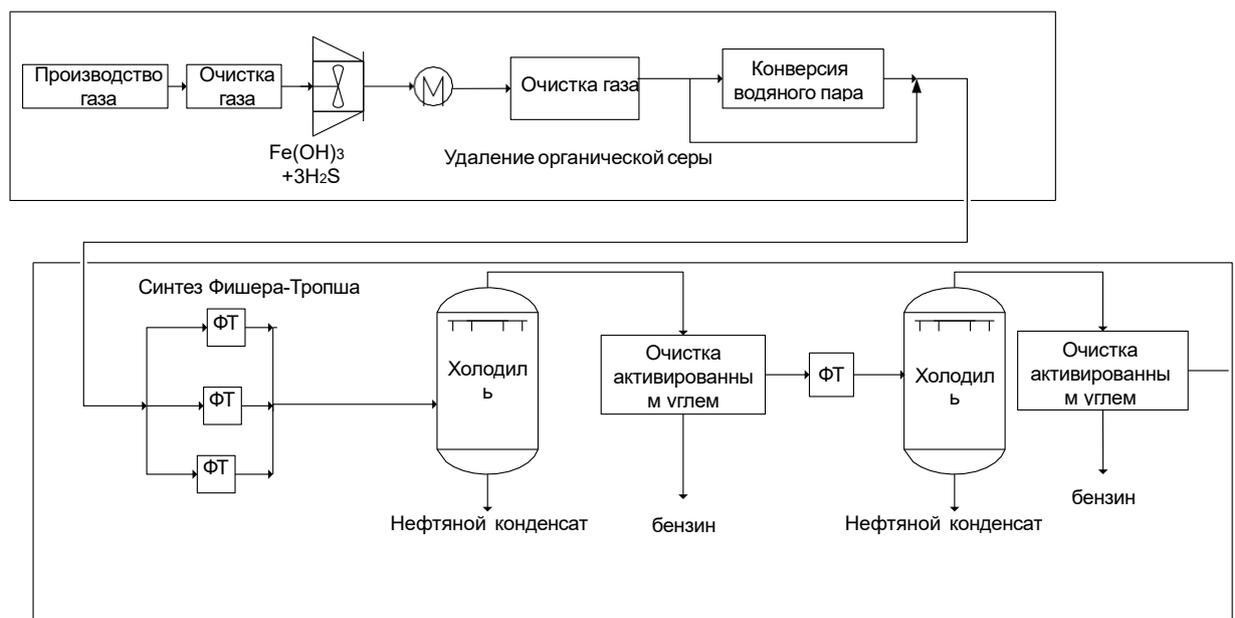
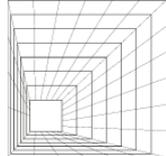


Рисунок 1. Принципиальная схема синтеза Фишера – Тропша при нормальном давлении

Перед синтезом Фишера – Тропша газ подготавливается и очищается от механических и химических примесей [33]. Сероводород, присутствующий в синтез-газе, удаляется очисткой с помощью извести или каустической соды, а также на абсорбционных установках [34]. Очищенный синтез-газ подается в реакторы. Для достижения необходимой степени конверсии синтез ведется в несколько последовательных стадий. Каждый реактор состоит из труб и теплообменных пластин, при этом в межтрубное пространство загружается катализатор. Давление синтез-газа в реакторе составляет около 30 кПа, температура 170 – 200 °С [35]. Представленный процесс относится к низкотемпературному типу синтеза Фишера – Тропша. Срок службы катализатора, как правило, составляет 4-6 месяцев, однако процесс приостанавливают через каждые 700 часов из-за дезактивации катализатора парафинами.



На выходе из реакторного блока газообразный продукт охлаждают в распылительных конденсаторах, пропускают через слой активированного угля, затем продукт десорбируют с получением бензина и нефтяного конденсата [36]. Состав продуктов, получаемых по вышеописанному способу, приведен в таблице 1.

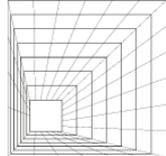
Таблица 1. Состав продуктов синтеза Фишера – Тропша при нормальном давлении

Вид	Катализатор	Нефтяной конденсат	Бензин	Газойль	Содержание олефинов
1	2	3	4	5	6
Масса общего продукта (%)	2	40	50	8	-
CO ₂	-	-	-	10-30	-
CO	-	-	-	1-3	-
H ₂	-	-	-	2-4	-
Метан	-	-	-	2-3	-
Этан и этилен	-	-	-	1-2	-
Пропан и пропилен	-	-	1	15-20	43
C ₄	-	-	5-15	20-40	-
C ₅	-	-	15-20	10-20	37
C ₆ – 180 °С	-	1-3	20-25	3-5	-
180-230 °С	-	35-40	-	-	18
230-320 °С	-	30-35	-	-	8
320-460 °С	20-30	20	-	-	0
>460 °С	70-80	1	-	-	0

Таблица 2. Свойства продуктов синтеза компании Oryx

Свойство	Нафта	Дистиллят
Плотность при 15 °С, кг/м ³	685-687	679-777
Температура кипения, °С	51-131	151-334
Содержание ароматических углеводородов, %	0,3	0,5
Цетановое число	39	72
Вязкость при 40 °С, сСт	-	2,0 – 2,4
Температура вспышки, °С	-20	58
Температура застывания, °С	-	-15
Смазывающая способность, HFRR	-	617

Еще одно предприятие по производству синтетического топлива построено в 2011 г. также в промышленном городе Рас Лафан (Катар) [37]. Завод получил название Pearl GTL и был создан в результате сотрудничества Qatar Petroleum и Qatar Shell GTL Limited. На сегодняшний день Pearl GTL является крупнейшим в мире заводом по производству синтетического топлива из газа с суточной производительностью 140 000 баррелей

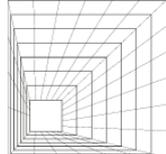


синтетического жидкого топлива. Кроме этого, завод производит 120 000 баррелей нефтяного эквивалента в день газоконденсатных жидкостей и этана. Основной технологический процесс завода Pearl GTL с двумя технологическими линиями – метод синтеза среднего дистиллята (SMDS), запатентованный компанией «Shell». Опыт, полученный при эксплуатации завода в Бинтулу, позволил усовершенствовать химические катализаторы, являющиеся неотъемлемой частью процесса SMDS. Продукты, получаемые на заводе: нефтяное сырье (химическое сырье для производства пластмасс), керосин (используется для смешения с реактивным топливом), нормальные парафины (изготовление моющих средств), газойль (может быть смешан с дизельным топливом), масла (могут использоваться для производства высококачественных смазочных материалов) [38].

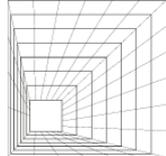
Таким образом, к настоящему времени получение синтетических жидких топлив с использованием синтеза Фишера – Тропша сложилось в достаточно самостоятельную отрасль, включающую проверенные временем промышленные процессы с широким ассортиментом химической продукции и компонентов моторных топлив со стабильно высоким спросом на мировом рынке. Опыт прошлого столетия показывает, что развитие этих производств не раз становилось опорной точкой в современной истории отдельных государств. Поэтому можно утверждать, что с учетом устойчивых тенденций к повышению роли охраны окружающей среды, быстрому истощению природных ресурсов и необходимости их рационального использования синтез Фишера – Тропша сегодня становится одним из приоритетных направлений развития современной нефтегазохимической промышленности.

Список использованной литературы

1. Games G. Speight. *Synthetic Fuels Handbook* // USA: The McGraw-Hill Companies inc. – 2008.
2. Патент РФ № 2008112449/07, 28.08.2006. Кристенсен К.Х., Андерссон М., Кустов А., Йоханнесен Т., Блигаард Т., Ларсен Каспер Е., Нерсков Йенс К., Зеестед Й. Способ и катализатор гидрирования оксидов углерода // Патент России № 2409878. 2006. – Бюлл. № 2.
3. Y.-H. Zhao, Y.-H. Song, Q.-Q. Hao, Y.-J. Wang, W. Wang, Z.-T. Liu, D. Zhanf, Z.-W. Liu, Q.-J. Zhang, J. Lu. Cobalt-supported carbon and alumina Co-pillared montmorillonite for Fischer – Tropsch synthesis // *Fuel Processing Technology*. – 2015. – № 138. – Pp. 116-124.
4. Калечица И.В. *Химические вещества из угля*. Пер. с нем. М: Химия. – 1980. – 616 с.
5. Джордж М., Джеймс Дж.Г. Катализатор для конверсии в углеводороды по синтезу Фишера – Тропша // Патент России № 2024297. 1994. – Бюлл. № 12.
6. Патент РФ № 2006117098/04, 18.11.2004. Бромфилд Т., Визажи Р. Применение источника хрома в сочетании с осажденным катализатором в реакции Фишера–Тропша // Патент России № 2392296. 2010. – Бюлл. № 11.
7. S. Iqbal, T.E. Davies, J.S. Hayward, D.J. Morgan, K. Karim, J.K. Bartley, S.H. Taylor, G.J. Hutchings. Fischer-Tropsch Synthesis using promoted cobalt-based catalysts // *Catalysis Today*. – 2016. – № 272.
8. Tong Li, Mirella Virginie, Andrei Y. Khodakov. Effect of potassium promotion on the structure and performance of alumina supported carburized molybdenum catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // *Applied Catalysis A: General*. – 2017 – Pp. 154 – 162.



9. Zhuo Li, Jinhu Wu, Jianqiang Yu, Dezhi Han, Liyang Wu, Jianqing Li. Effect of incorporation manner of Zr on the Co/SBA-15 catalyst for the Fischer-Tropsch synthesis // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2016. – № 424. – Pp. 384-392.
10. I. Fraser, A.M. Rabiou, E. van Steen. Investigating the Stability of Ru-promoted Fe-based Fischer-Tropsch Catalyst at high Synthesis Gas Conversion // *Energy Procedia*. – 2016. – № 100. – Pp.210-216.
11. S. Karimi, A. Tavasoli, Y. Mortazavi, A. Karimi. Enhancement of cobalt catalyst stability in Fischer-Tropsch synthesis using graphene nanosheets as catalyst support // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2015. – № 104. – Pp. 713-722.
12. M.Yao,N.Yao, Y. Shao, Q. Han, C. Ma, C. Yuan, C. Li, X. Li. New insight the activity of ZSM-5 supported Co and CoRu bifunctional Fischer – Tropsch synthesis catalyst // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – № 239. – Pp. 408-415.
13. S. Iqbal, T.E. Davies, D.J. Morgan, K. Karim, J.S. Hayward, J.K. Bartley, S.H. Taylor, G.J. Hutchings. Fisher-Tropsch synthesis using cobalt based carbon catalysts // *Catalysis Today*. – 2016. – № 275. – Pp. 35 – 39.
14. T. Shimizu, I. Ushuki, M. Ota, Y. Sato, N. Loizumi, H. Inomata. Preparation of mesoporous silica supported cobalt catalysis using supercritical fluids for Fischer – Tropsch synthesis. – 2015. - № 95. – Pp. 64-68.
15. Nurunnabi, S.Q. Turn. Characterization of Ru/Q10 catalysts containing Zr or Mn and their activity for Fischer – Tropsch synthesis // *Fuel Processing Technology*. – 2015. – № 138. – Pp. 490-499.
16. H. Wu, Y. Yang, H. Suo, M. Qing, L. Yan, B. Wu, J. Xu, H. Xiang, Y. Li. Effects of ZrO₂ promoter on physic-chemical properties and activity of Co/TiO₂- SiO₂Fischer – Tropsch catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2015. –№ 396. – Pp. 108-119.
17. P. Kangvansura, H. Schulz, A. Suramitr, Y. Poo-arporn, P. Viravathana, A. Worayingyong. Reduced cobalt phases of ZrO₂ and Ru/ZrO₂ promoted cobalt catalysts and product distributions from Fischer – Tropsch synthesis // *Materials Science and Engineering: B*. – 2014. – № 190. – Pp. 82-89.
18. L. He, B. Teng, Y. Zhang, M. Fan. Development of composited rare-earth promoted cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts with high activity and selectivity // *Applies Catalysis A: General*. – 2015. – № 505. – Pp. 276-283.
19. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. – М.: Химия. – 1987. – 247 с.
20. Кузьмин А.Е., Дятлова Ю.Н., Тихов С.Ф., Куркин В.И., Садыков В.А., Сливинский Е.В., Боголепова Е.И., Цыбуля С.В., Фенелонов В.Б., Мордовин В.П., Литвак Г.С., Саланов А.Н. Катализаторы синтеза Фишера – Тропша на основе интерметаллидов Zr-Fe, капсулированных в матрице Al₂O₃/Al // *Кинетика и катализ*. – 2005. – Т. 46. № 5. – С. 787-794.
21. Патент РФ № 2011109812/04, 16.03.2011. Логинова А.Н., Михайлова Я.В., Потапова С.Н., Свидерский С.А. Катализатор синтеза Фишера – Тропша и способ его получения // *Патент России № 2455066*. 2012. – Бюлл. № 12.



-
22. Патент РФ № 2008135590/15, 02.09.2008. Сахабутдинов Р.З., Ибатуллин Р.Р., Гарифуллин Р.М., Шаталов А.Н., Моекель Ш.Р., Штейнгольц З. Установка для очистки газа от сероводорода // Патент России № 2377057. 2009. – Бюлл. № 36
 23. Ушева Н.В., Левашова А.И., Мойзес О.Е., Федяева И.М., Кравцов А.В. Моделирование технологических режимов синтеза Фишера - Тропша // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. № 7. – С. 93.
 24. Кузнецов А.М., Савельев В.И., Бахтизина Н.В. Индустрия GTL: состояние и перспективы // Научно-технический вестник ОАО «НК«Роснефть». – 2012. – 44 с.