

УДК 665.612.2

Новые концепции развития малотоннажной газохимии

В.С. АРУТЮНОВ, д.х.н., проф., зав. лаб.
В.И. САВЧЕНКО, д.х.н, проф., зав. отд.
И.В. СЕДОВ, к.х.н., зав. лаб.
И.А. МАКАРЯН, к.х.н., рук. группы
В.М. ШМЕЛЕВ, проф., д.ф.-м.н., зав. лаб.
С.М. АЛДОШИН, акад., вице-президент РАН, директор

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН (Россия, 142432, Московская область, Ногинский район, г. Черноголовка, пр-т акад. Семенова, д. 1).
 E-mail: arutyunov@chph.ras.ru

Современные тенденции изменения ресурсной базы газовой отрасли делают необходимым создание нового поколения газохимических процессов, более гибких в отношении сырья и получаемой продукции и рентабельных даже в малотоннажном исполнении. Рассмотрены новые перспективные газохимические процессы как на базе традиционной схемы со стадией конверсии углеводородных газов в синтез-газ, так и по альтернативной схеме прямой окислительной конверсии природных и попутных газов с последующим получением ценных химических продуктов путем каталитического карбонилирования и олигомеризации продуктов окисления.

Ключевые слова: природный газ, попутный газ, GTL, синтез-газ, матричная конверсия, парциальное окисление, оксикрекинг, карбонилирование, олигомеризация

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ в рамках Государственного контракта №14.607.21.0037 и ОХНМ РАН в рамках программы №7

Начало интенсивного освоения нетрадиционных ресурсов природного газа в США привело к принципиальному изменению представлений о доступных углеводородных ресурсах и прогнозируемых сроках их исчерпания. Одно временно кардинально изменилась геополитическая ситуация в области обладания энергоресурсами и доминирования на мировом энергетическом рынке. Фактически речь идет о крупнейшей с момента появления атомной энергетики научно-технической революции в этой области. Последствия происходящих изменений для мировой и особенно отечественной экономики еще, видимо, не в полной мере осознаны и проанализированы. Достаточно неожиданно даже для специалистов, прогнозировавших быстрое исчерпание основных ископаемых энергетических ресурсов [1], оказалось, что

доступные для практического использования ископаемые углеводородные ресурсы огромны и в состоянии удовлетворять потребности мировой энергетики еще в течение нескольких десятилетий, а возможно, и до конца текущего века. Но особенно важно то, что подавляющая часть тех углеводородных ресурсов, на которые может рассчитывать мировая экономика, представлена газообразными углеводородами.

Крайне важно также то, что уже сейчас благодаря наличию обильных и доступных ресурсов сланцевого газа его цена (в нефтяном эквиваленте) в США почти в пять раз ниже цены нефти (рис. 1), что делает природный газ очень привлекательным сырьем не только для энергетики, но и для нефтехимии. Сложившаяся ситуация спровоцировала газохимический бум в США, где с 2012 г. было анонсировано около 100 инвестиционных проектов в области газохимии с общим объемом капитальных затрат 71,7 млрд долл. А ожидаемая стоимость производимой ими продукции к 2020 г. достигнет 66,8 млрд долл.

Поскольку современная индустриальная цивилизация пока немислима без обильных и доступных ресурсов жидких углеводородов для транспорта и многих производственных процессов, одной из важнейших технологических задач становится создание экономически эффективных технологий конверсии природного газа, в первую очередь его огромных нетрадиционных ресурсов, в жидкие углеводороды и химические продукты.

Существующие крупнотоннажные газохимические процессы уже достигли стадии технологической зрелости и позволяют получать широкий ассортимент важнейших химических продуктов [3]. Но практически вся современная крупнотоннажная газохимия основана на предварительной конверсии природных и попутных газов в синтез-газ. Сложность современных технологий конверсии природного газа в синтез-газ, их огромная энерго- и капиталоемкость, необходимость организации интенсивных тепловых потоков [4] приводят к тому, что на эту стадию приходится до 60–70 % всех затрат на получение конечных продуктов (рис. 2).

Рис. 1

Текущее и прогнозное отношение цены низкосернистой нефти к цене природного газа (в нефтяном эквиваленте) на распределительном узле Henry Hub [2]

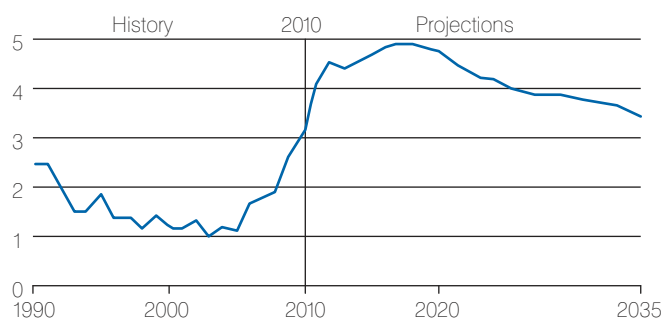
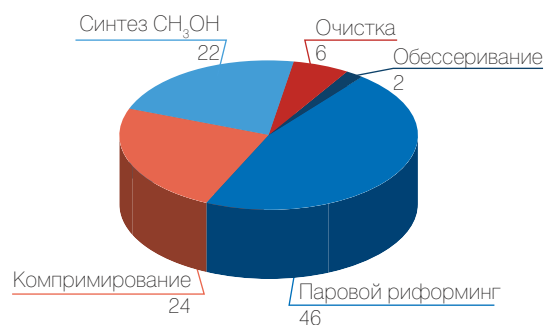


Рис. 2

Доля различных производственных стадий в себестоимости метанола, %



Кроме того, удельные капитальные затраты при традиционных технологиях конверсии природного газа в жидкие продукты (GTL-технологиях) или при производстве метанола резко возрастают с уменьшением объема производства [3, 4]. В результате даже для самых современных крупнотоннажных (мирового класса) предприятий GTL, вступивших в строй за последние годы, удельные капитальные затраты лежат в диапазоне от 150 тыс. до 250 тыс. долл. за баррель суточной производительности. Это в несколько раз превышает первоначальные ожидания и почти на порядок выше, чем удельные капитальные затраты для нефтеперерабатывающих предприятий аналогичной производительности. Столь высокие капитальные затраты практически исключают применение таких технологий для малотоннажной переработки обильных и доступных нетрадиционных ресурсов газа. Для вовлечения в промышленную разработку малодобитных источников традиционного и сланцевого газа, низконапорных месторождений, попутного газа, биогаза и многих других источников углеводородного сырья нужны принципиально иные решения [5].

Существует две реальные возможности. Первая – создать менее сложные и более эффективные технологии конверсии природного газа в синтез-газ. Вторая – использовать альтернативные GTL-технологии, вообще не требующие получения синтез-газа. Ниже проанализированы обе указанные выше возможности, и представлены наши результаты по разработке альтернативных GTL-технологий.

Матричные конверторы углеводородных газов в синтез-газ

Принципиальное повышение эффективности конверсии углеводородных газов в синтез-газ может быть достигнуто за счет использования разрабатываемой нами технологии матричной конверсии, основанной на некаталитическом парциальном окислении углеводородов в режиме поверхностного горения [6–8]. Парциальное окисление очень привлекательно для малотоннажного получения син-

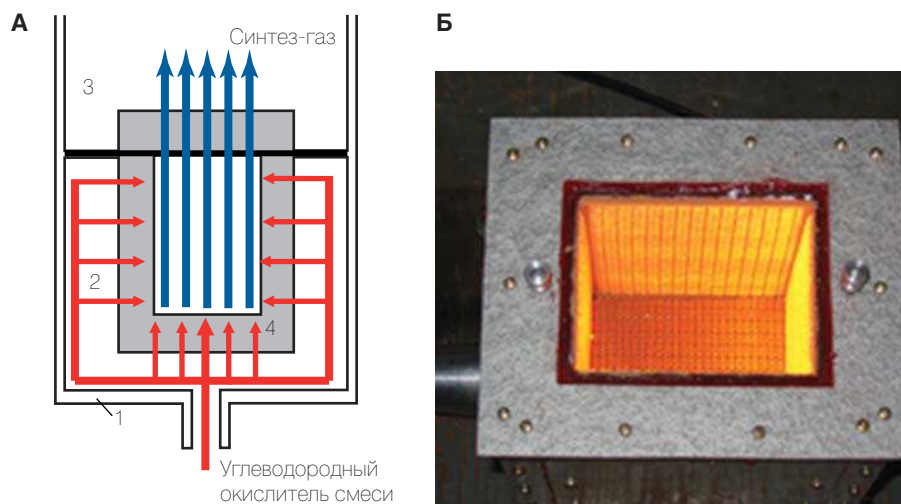
Принципиальное повышение эффективности конверсии углеводородных газов в синтез-газ может быть достигнуто за счет использования разрабатываемой нами технологии матричной конверсии, основанной на некаталитическом парциальном окислении углеводородов в режиме поверхностного горения

Рис. 3

Конвертор синтез-газа на основе объемной матрицы

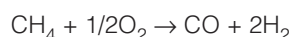
(А. Принципиальная схема: 1 – корпус; 2 – объем с топливно-воздушной смесью; 3 – выход синтез-газа; 4 – боковые стенки и дно из проницаемого для газа материала; 5 – крышка из проницаемого материала.

Б. Общий вид работающего конвертора синтез-газа на основе объемной матрицы, выполненного из перфорированной керамики. Верхняя крышка удалена



тез-газа, так как эта экзотермическая реакция не требует внешнего подвода тепла и соответственно громоздкого и дорогостоящего теплообменного оборудования. Автотермический процесс парциального окисления позволяет значительно снизить размеры и соответственно стоимость конвертора.

С термодинамической точки зрения оптимальные условия для получения синтез-газа путем парциального окисления реализуются при отношении $O_2/CH_4 = 0,5$:



Однако при таком соотношении реагентов крайне сложно обеспечить стабильную некаталитическую конверсию (горение). Обычные горелочные устройства лишь в редких случаях способны работать при значении этого соотношения ниже 1,0. Мы предложили использовать для этой цели беспламенное горение богатых углерод-воздушных или углеводород-кислородных смесей вблизи внутренней поверхности про-

ницаемых объемных матриц (рис. 3). Такой режим горения вследствие интенсивного конвективного и радиационного теплообмена фронта пламени с поверхностью матрицы позволяет рекуперировать в свежую топливно-воздушную смесь значительную часть тепла продуктов конверсии. Наряду с практически полным запираемостью ИК излучения фронта пламени внутри замкнутой полости матрицы это значительно расширяет пределы стабильного горения богатых углеводород-кислородных смесей, вплоть до значений коэффициента избытка окислителя $\alpha = [O_2]/2[CH_4] = 0,37$ и даже более низких. В таких условиях в некаталитическом газофазном процессе конверсия метана в синтез-газ превышает 80 %, а соотношение $[H_2]/[CO]$ приближается к оптимальному значению 2 [6–8].

Экспериментально показана возможность устойчивой работы таких конверторов при высоких значениях удельной мощности w , выделяемой на внутренней поверхности матрицы, вплоть до $w = 40$ Вт/см². Как показывают теоретические оценки, полученные на основании анализа теплового баланса на поверхности матрицы, при переходе на кислород и работу при повышенном давлении можно ожидать стабильной конверсии при еще более высоких значениях $w = 120–150$ Вт/см². Это открывает возможность создания простых и компактных конверторов

Рис. 4

Компактный матричный конвертер производительностью по синтез-газу ~20 м³/ч для работы при атмосферном давлении



с объемной производительностью на 1–2 порядка выше, чем конвертеры традиционного типа, способных конвертировать в синтез-газ углеводородные газы практически любого состава и даже жидкие углеводороды. Кроме того, процесс предъявляет минимальные требования к предварительной подготовке и очистке газа, не сопоставимые с требованиями, предъявляемыми каталитическими процессами.

На основе указанного выше принципа было разработано и испытано несколько типов лабораторных матричных конвертеров [8, 9], показавших возможность эффективной конверсии не только метана, но пропан-бутановой смеси, низкокалорийного биогаза, жидких углеводородов. Были исследованы различные методы дальнейшего расширения пределов конверсии, включая предварительный подогрев сырьевого газа за счет дополнительной рекуперации тепла продуктов конверсии и/или использования матриц с каталитически активной поверхностью [9, 10].

В настоящее время процесс отработан на лабораторном уровне. Ведутся испытания демонстрационной установки производительностью по синтез-газу ~20 м³/ч для работы при атмосферном давлении (рис. 4). Так как в технологических процессах во многих случаях требуется синтез-газ с низким содержанием азота, была экспериментально исследована возмож-

Альтернативную возможность получения ценных химических продуктов и жидких топлив из природного газа открывают процессы его прямого парциального окисления в различные продукты

ность использовать в качестве окислителя обогащенный воздух. При этом было продемонстрировано заметное снижение предельного значения коэффициента избытка окислителя α и увеличение концентраций CO и H₂ в синтез-газе [9, 10]. Отрабатываются переход на технический кислород и проведение конверсии при повышенных давлениях вплоть до 20 атм.

Стоит отметить, что на основе этого же принципа были разработаны горелочные устройства различного назначения и предложены камеры сгорания нового типа для газотурбинных установок (ГТУ) с уникально низким уровнем выброса вредных веществ, менее 2–3 ppm и по NO_x и по CO [11–13].

Альтернативные GTL-технологии без стадии получения синтез-газа

Альтернативную возможность получения ценных химических продуктов и жидких топлив из природного газа открывают процессы его прямого парциального окисления в различные продукты [14]. Наиболее хорошо исследованы такие процессы парциального окисления газофазных углеводородов, как прямое окисление метана в метанол (ПОММ), селективный оксикрекинг тяжелых компонентов природных и попутных газов, окислительная конденсация метана в этан и этилен (ОКМ) [4, 15]. Основными продуктами этих

процессов являются метанол и CO (ПОММ) и этилен и CO (селективный оксикрекинг и ОКМ). Причем, как было показано нами экспериментально [16, 17], соотношение между получаемыми продуктами можно варьировать в широких пределах за счет изменения параметров процесса и начального соотношения реагентов. Это позволяет расширить ассортимент получаемых продуктов за счет последующего каталитического карбонилирования и/или олигомеризации полученных продуктов окисления (рис. 5). Часть этих продуктов, имеющих высокую добавленную стоимость, может быть использована непосредственно на промыслах для повышения нефтеотдачи пластов, в качестве компонентов буровых растворов или в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам.

Фактически речь идет о создании нового типа альтернативных GTL-процессов, не требующих сложной и дорогостоящей стадии конверсии углеводородных газов в синтез-газ. Один из возможных вариантов такого типа процессов уже был предложен в [18]. В один процесс были объединены разработанный нами метод ПОММ и разработанный компанией Monsanto метод каталитического карбонилирования метанола в уксусную кислоту монооксидом углерода, образующимся непосредственно в том же процес-

Рис. 5

Новый тип GTL-процессов на основе карбонилирования и/или олигомеризации продуктов парциального окисления или селективного оксикрекинга природных газов

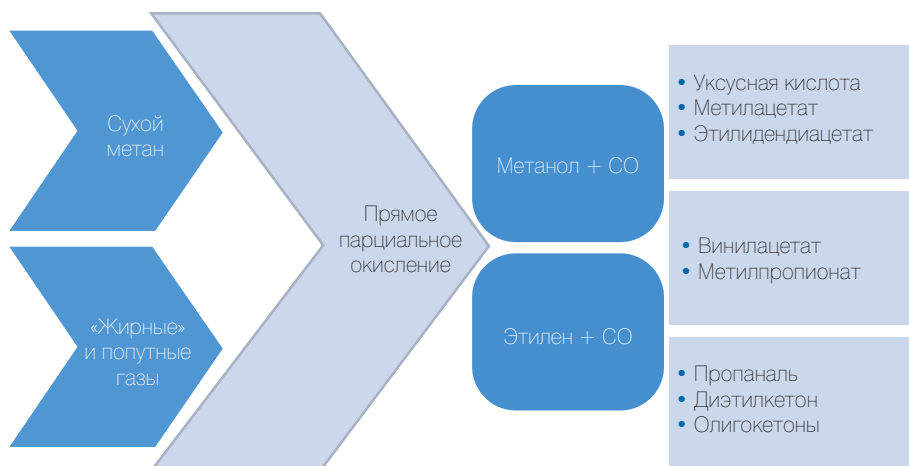
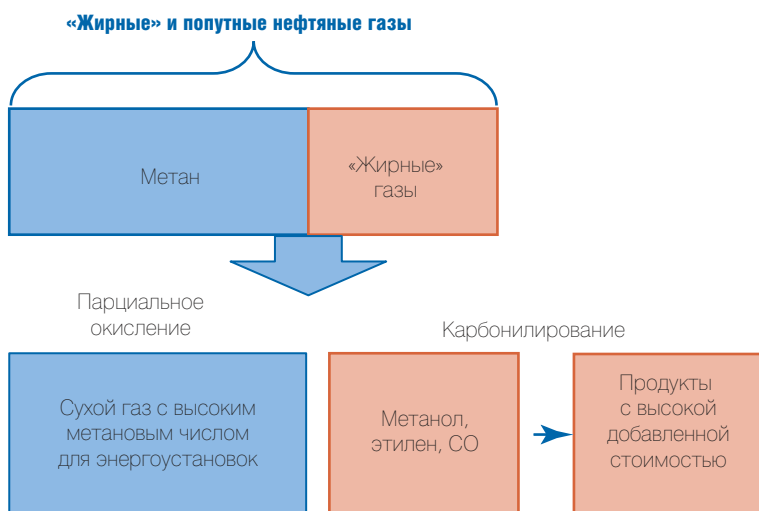
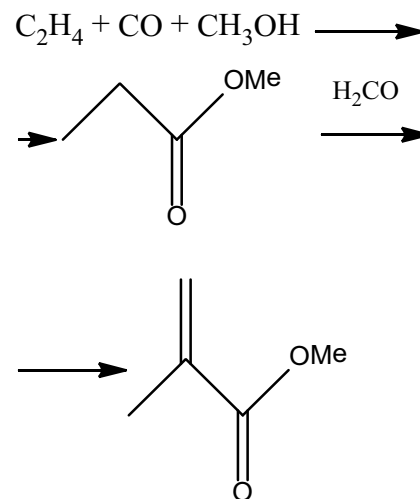


Рис. 6

Новый тип GTL-процессов. Возможная схема переработки газовых потоков



Метилметакрилат – один из важнейших рыночных продуктов, крупнейшими областями практического использования которого являются получение полиметилметакрилата и акриловых пластиков различного назначения



Метилметакрилат – один из важнейших рыночных продуктов, крупнейшими областями практического использования которого являются получение полиметилметакрилата и акриловых пластиков различного назначения.

Важным преимуществом предлагаемой альтернативной концепции GTL, помимо отсутствия стадии получения синтез-газа, является значительно более высокая скорость превращения субстрата (TOF) в случае катализаторов карбонилирования по сравнению с катализаторами процесса Фишера – Тропша, что позволяет реализовывать эти процессы в компактных реакторах, пригодных для малотоннажной промышленной газохимии.

Выводы

Значительное снижение капитальных затрат и повышение эффективности газохимических процессов химической конверсии углеводородных газов в жидкие химические продукты и компоненты моторных топлив может быть достигнуто за счет либо более эффективной технологии их матричной конверсии, либо принципиального отказа от процессов, требующих предварительного получения синтез-газа. Разработка и практическая реализация таких технологий может позволить экономически обоснованными методами прекратить факельное сжигание углеводородных газов, вовлечь в эксплуатацию большое число малоресурсных и низконапорных месторождений, создать базу для местного производства моторных топлив и кардинального решения проблемы северного завоза топлива. [HFX](#)

се парциального окисления, причем без его выделения из газовой смеси.

Таким образом, общая схема малотоннажной конверсии «жирных» природных или попутных газов может выглядеть так, как это представлено на рис. 6.

Попутный газ поступает на окискрекинг и/или непосредственно на стадию парциального окисления в метанол. Получаемый в результате парциального окисления ПОММ и окискрекинга сухой газ, очищенный в ходе этих процессов от примесей тяжелых гомологов метана, обладает более высоким метановым индексом, чем исходный углеводородный газ, и соответственно более высокими топливно-энергетическими характеристиками. Он может подаваться внешнему потребителю, расходоваться на собственную энергетику, рециркулироваться на стадию ПОММ. Полученные продукты окисления CH_3OH , C_2H_4 и CO поступают на стадию каталитического карбонилирования для син-

теза альтернативных GTL-продуктов с высокой добавленной стоимостью. Нами выполнена технологическая проработка различных вариантов комбинирования процессов парциального окисления, окискрекинга и карбонилирования, составивших основу новых способов переработки природных и попутных газов и получения ценных химических продуктов [19].

В настоящее время имеется большое число промышленно освоенных процессов карбонилирования, которые могут быть использованы для реализации предлагаемой концепции [20]. Особенно привлекательны процессы, в которых используются все три главных продукта парциального окисления. Примером такого процесса может служить процесс получения метилметакрилата Lucite Alpha, включающий в качестве основных стадий метоксикарбонилирование этилена и конденсацию образующегося метилпропионата с формальдегидом:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. Maggio, G. Cacciola. When will oil, natural gas, and coal peak? *Fuel*, 2012. V. 98. P. 111–123.
2. Annual Energy Outlook 2012 with Projections to 2035 – U.S. Energy Information Administration, June 2012.
3. Савченко В.И., Макарян И.А., Арутюнов В.С. Анализ зарубежных промышленных технологий по переработке углеводородных газов и оценка перспектив их реализации в нефтегазохимическом комплексе России. *Мир нефтепродуктов*, 2013.
4. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД, 2011. – 640 с.
5. Arutyunov V. *Journal of Physics: Conference Series*, 291 (2011) 012001 (doi:10.1088/1742-6596/291/1/012001).
6. Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Лобанов И.Н., Политенкова Г.Г. Генератор синтез-газа и водорода на основе радиационной горелки. *ТОХТ*. 2010. Т. 44. № 1. С. 21–30.
7. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Sinev M.Yu., Shapovalova O.V. Syngas and hydrogen production in a volumetric radiation burners. *Chem. Eng. J.* 2011. V. 176–177. P. 291–294.
8. Shapovalova O.V., Young Nam Chun, Arutyunov V.S., Shmelev V.M. Syngas and hydrogen production from biogas in 3D matrix reformers. *Int. J. Hydr. Energy*, 2012. V. 37. No.19. P.14040–14046.
9. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Rakhmetov A.N., Shapovalova O.V. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (5) (2014) 1754.
10. Шаповалова О.В. Рахметов А.Н., Шмелев В.М., Захаров А.А., Арутюнов В.С. В сб.: Горение и взрыв. Вып. 7/ Под ред. С.М. Фролова. Торус Пресс, М., 2014. С. 53–58.
11. Шмелев В.М., Николаев В.М., Арутюнов В.С. Эффективные энергосберегающие горелочные устройства на основе объемных матриц // *Газохимия*, 2009. № 4 (8). С. 28–34.
12. Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Рахметов А.Н., Шаповалова О.В., Захаров А.А., Рошин А.В. Новые подходы к созданию низкоэмиссионных камер сгорания ГТУ. *Альтернативная энергетика и экология*, 2013. № 06 (128). С. 105–120.
13. Рахметов А.Н., Шмелев В.М., Арутюнов В.С. Низкоэмиссионные камеры сгорания ГТУ на основе проницаемых объемных матриц. *Горение и плазмохимия*, 2013. Т. 11. № 2. С. 83–91.
14. Савченко В.И., Макарян И.А., Фокин И.Г., Седов И.В., Магомедов Р.Н., Липилин М.Г., Арутюнов В.С. Малотоннажные GTL-процессы на базе прямого парциального окисления углеводородных газов без стадии получения синтез-газа // *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2013. № 8. С. 21–26.
15. Arutyunov V. *Direct Methane to Methanol: Foundations and Prospects of the Process*, 2014. Elsevier, Amsterdam. 309 p.
16. Магомедов Р.Н., Никитин А.В., Савченко В.И., Арутюнов В.С. Получение газовых смесей с регулируемым соотношением этилена и СО-газофазным окислительным крекингом легких алканов // *Кинетика и катализ*, 2014. Т. 55. № 5. С. 584–593.
17. Фокин И.Г., Савченко В.И., Арутюнов В.С. Парциальное газофазное окисление углеводородных газов с регулируемым соотношением метанола и монооксида углерода в продуктах окисления // *Химическая физика*, 2014. Т. 33. № 4. С. 22–26.
18. Mac Farlan A., Liu D. In: *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium*. Girdwood, Alaska, 2001. *Studies in Surface Science and Catalysis*. V. 136, 2001. Natural Gas Conversion VI. Ed. E. Iglesia, T.H. Fleish. Elsevier Science B.V. Amsterdam–London–New York–Oxford–Paris–Shannon–Tokyo. 2001. (Pat. US 5659077, 1997. 08. 19).
19. Савченко В.И., Арутюнов В.С., Седов И.В., Магомедов Р.Н., Белов Г.П., Никитин А.В., Фокин И.Г. Способ переработки природных и попутных газов. Заявка РСТ/RU 2014/000451 от 24. 06. 2014.
20. Makaryan I.A., Sedov I.V., Savchenko V.I. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 59 (2015) 11.

NEW CONCEPTIONS FOR DEVELOPMENT OF SMALL-SCALE GAS CHEMISTRY

Arutyunov V.S., Professor, Head of Laboratory of Hydrocarbon Oxidation, Semenov Institute of Chemical Physics, Russ. Acad. Sci.
 Savchenko V.I., Professor, Head of Chemical and Technological Department, Institute of Problems of Chemical Physics, Russ. Acad. Sci.
 Sedov I.V., Ph.D., Head of Laboratory of Petrochemical Processes, Institute of Problems of Chemical Physics, Russ. Acad. Sci.
 Makaryan I.A., Ph.D., Head of Group of Technical and Economical Investigations, Institute of Problems of Chemical Physics, Russ. Acad. Sci.
 Shmelev V.M., Professor, Head of Laboratory of Combustion, Semenov Institute of Chemical Physics, Russ. Acad. Sci.
 Aldoshin S.M., Professor, Academician, Director of Institute of Problems of Chemical Physics, Russ. Acad. Sci.
 Academician Semenov (avenue 1, Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russian Federation)

ABSTRACT

Modern tendencies in exploration of natural gas resources make it necessary to develop new generation of gas chemistry processes, more flexible relative to raw stuff and final products and profitable even at small-scale operation. Paper discusses some new prospective gas chemistry processes based both on traditional route via natural gas conversion to syngas and on alternative scheme via direct oxidative conversion of natural and associated gases with subsequent carbonylation and/or oligomerization of oxidation products into valuable chemicals.

Keywords: natural gas, associated gas, GTL, syngas, matrix conversion, partial oxidation, oxy-cracking, carbonylation, oligomerization.

REFERENCES

1. G. Maggio, G. Cacciola. When will oil, natural gas, and coal peak? *Fuel*, 2012. V. 98. P. 111–123.
2. Annual Energy Outlook 2012 with Projections to 2035. U.S. Energy Information Administration, June 2012.
3. V.I. Savchenko, I. A. Makaryan, V. S. Arutyunov. *Mir Nefteproduktov – World of Oil Products*, 2013, no. 11, pp. 3–12.
4. Arutyunov V.S. *Oxidative Conversion of Natural Gas*. Moscow, KRASAND Publ., 2011. 640 p. (in Russian)
5. Arutyunov V. *Journal of Physics: Conference Series*, 291 (2011) 012001 (doi:10.1088/1742-6596/291/1/012001).
6. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Lobanov I.N., Politenkova G.G. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii – Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2010, vol. 44, no. 1, pp. 20–29.
7. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Sinev M.Yu., Shapovalova O.V. *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 176–177. Pp. 291–294.
8. Shapovalova O.V., Young Nam Chun, Arutyunov V.S., Shmelev V.M. *Int. J. Hydr. Energy*, 2012. V. 37. No.19. Pp.14040–14046.
9. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Rakhmetov A.N., and Shapovalova O.V. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (5) (2014) 1754.
10. Shapovalova O.V., Rakhmetov A.N., Shmelev V.M., Zakharov A.A., Arutyunov V.S. *Goreniye i vzryv [Combustion and Explosion]*. Issue 7. Moscow, TORUS PRESS Publ., 2014, pp. 53–58.
11. Shmelev V.M., Nikolaev V.M., Arutyunov V.S. *Gazokhimiya – Gas Chemistry*, 2009, no. 4 (8), pp. 28–34.
12. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Rakhmetov A.N., Shapovalova O.V., Zakharov A.A., Roschin A.V. *Alternativnaya energetika i ekologiya – Alternative Energy and Ecology*, 2013, no. 6 (128), pp. 105–120.
13. Rakhmetov A.N., Shmelev V.M., Arutyunov V.S. *Goreniye i plazmokhimiya – Combustion and Plasma Chemistry*, 2013, vol. 11, no. 2, pp. 83–91.
14. Savchenko V.I., Makaryan I.A., Fokin I.G., Sedov I.V., Magomedov R.N., Lipilin M.G., Arutyunov V.S. *Neftepererabotka i Neftechimiya – Refining and Petrochemicals*, 2013, no. 8, pp. 21–26.
15. Arutyunov V. *Direct Methane to Methanol: Foundations and Prospects of the Process*, 2014. Elsevier, Amsterdam. 309 p.
16. Magomedov R.N., Nikitin A.V., Savchenko V.I., Arutyunov V.S. *Kinetika i kataliz – Kinetics and Catalysis*. 2014. Vol. 55, No.5, pp. 556–565
17. Fokin I.G., Savchenko V.I., Arutyunov V.S. *Khimicheskaya fizika – Russian Journal of Physical Chemistry B Focus on Physics*, 2014. Vol. 33, no. 4, pp. 22–26.
18. Mac Farlan A., Liu D. In: *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium*. Girdwood, Alaska, 2001. *Studies in Surface Science and Catalysis*. V. 136, 2001. Natural Gas Conversion VI. Ed. E. Iglesia, T.H. Fleish. Elsevier Science B.V. Amsterdam–London–New York–Oxford–Paris–Shannon–Tokyo. 2001. Pat. US 5659077, 1997.
19. Savchenko V.I., Arutyunov V.S., Sedov I.V., Magomedov R.N., Belov G.P., Nikitin A.V., Fokin I.G. *Sposob pererabotki prirodnkh i poputnykh gazov [Method for processing of natural and associated gas]*. Patent application PCT/RU 2014/000451, 24.06.2014.
20. Makaryan I.A., Sedov I.V., Savchenko V.I. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 59 (2015) 11.