

повышая его активность и стабильность. Это, по-видимому, связано с равномерным распределением наночастиц Си на поверхности катализатора при механическом перемешивании. При прокаливании катализатора в процессе приготовления и в ходе реакции дегидроароматизации метана происходит миграция частиц Си в каналы цеолита и их взаимодействие с активными центрами, содержащими Мо. Взаимодействие меди с формами молибдена подавляет деалюминирование решётки цеолита, а также уменьшает образование кокса в процессе реакции, что в результате позитивно сказывается на стабильности работы катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Xu Y., Lin L. // Appl. Catal. A:General. — 1999. — V. 188. — P. 53-67.

2. Ma D., Shu J., Bao X., Xu Y. // J.Catal. — 2000. — V. 189. — P. 314-325.

3. Zhang W., Ma D., Han X., Lin X., Bao X. et al. // J.Catal. — 1999. — V. 188. — P. 393-402.

4. Liu H., Bao X., Xu Y. // J.Catal. — 2006. — V. 239. — P. 441-450.

5. Wu P., Kan Q., Wang X., Wang D. et al. // Appl. Catal. A:General. — 2005. — V. 282. — P. 39-44.

6. Li B., Li S., Li N., Chen H., Zhang W. et al. // Micropore Mesopore Mater. — 2006. — V. 88. — P. 244-253.

7. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. — Екатеринбург: УрО РАН, 1988. — 199 с.

8. Восмеригов А.В., Ерофеев В.И. // Журнал физической химии. — 1995. — Т. 69, № 5. — С. 787-790.

УДК 665.612.2

МАЛОТОННАЖНЫЕ GTL-ПРОЦЕССЫ НА БАЗЕ ПРЯМОГО ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ БЕЗ СТАДИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА*

В.И. САВЧЕНКО, И.А. МАКАРЯН, И.Г. ФОКИН, И.В. СЕДОВ, Р.Н. МАГОМЕДОВ, М.Г. ЛИПИЛИН, В.С. АРУТЮНОВ

Институт проблем химической физики РАН, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН; ООО «Сибирский Газ Технолоджи»

Природный газ способен обеспечить потребности человечества в энергии и углеводородном сырье, по крайней мере, в течение текущего столетия. Особенно благоприятны перспективы развития газовой отрасли в России, где разведанные запасы природного газа составляют около трети мировых запасов [1]. Однако до сих пор менее 5% мировой добычи природного газа (всего около 100 млрд м³) используется в качестве сырья для производства нефтехимических продуктов или непосредственно в качестве моторного топлива. Основными крупнотоннажными продуктами химической переработки природного газа пока остаются аммиак и метанол. Кроме того, природный газ используется в относительно малотоннажных процессах получения сажи, ацетиленов, хлорфторуглеводородов, сероуглерода и некоторых других продуктов. Недостаточно полно используются в отечественной нефтехимии фракции C₂-C₄ «жирных» природных газов и, особенно, попутные нефтяные газы (ПНГ), хотя процессы прямого получения олефинов дегидрированием лёгких

парафинов относятся к числу наиболее экономически привлекательных в современной нефтехимии [2].

Причинами относительно малого объёма химической переработки углеводородных газов являются, с одной стороны, низкая реакционная способность метана и его ближайших гомологов, обусловленная высокой энергией связи C-H, которая в молекуле CH₄ составляет 439 кДж/моль, с другой стороны, большое различие в реакционной способности лёгких алканов, что ведёт к серьёзным технологическим проблемам. Поэтому в современной газохимии применяется обходной путь использования углеводородных газов для получения широкого спектра химических продуктов — синтеза на основе СО и H₂. Именно на этом подходе основаны крупнотоннажные производства аммиака и метанола.

По такому же пути крупнейшие нефтегазовые компании мира планируют развитие технологий производства синтетических жидких топлив (СЖТ) из природного газа — одно из направлений технологий GTL (gas-to-liquids). В настоящее время

*Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 14.515.11.0033)

такие компании, как Sasol, Shell, ConocoPhillips, ExxonMobil, Chevron, Statoil, Syntroleum и другие, выполнили комплекс научных исследований, осуществили отработку процессов на опытных и демонстрационных установках и предложили собственные проекты по созданию крупных промышленных комплексов второго поколения по производству СЖТ [3,4].

Современные технологии GTL, направленные на переработку природного газа с получением СЖТ, как правило, включают следующие три стадии:

- получение синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) паровой и/или окислительной конверсией метана; это сложный энергоёмкий процесс, поглощающий почти две трети операционных затрат и капиталовложений в производстве целевых продуктов;

- каталитический синтез углеводородов из $\text{CO} + \text{H}_2$ по методу Фишера-Тропша, продуктами которого являются парафины от C_1 до C_{100} и выше и олефины большей частью линейного строения с концевым положением двойной связи, а также кислородсодержащие соединения. Альтернативой этой стадии является получение из синтез-газа метанола на Cu/ZnO катализаторах с последующим производством из него жидких углеводородов или олефинов на цеолитных катализаторах в процессах MTG (methanol to gasoline) и MTO (methanol to olefins) [5];

- гидрокрекинг и гидроизомеризация продуктов синтеза Фишера-Тропша (СФТ), разделение с получением фракций нефти, дизельного топлива, базовых смазочных материалов и других ценных нефтехимических продуктов [6].

Различные варианты технических решений этих стадий определяют особенности предлагаемых проектов GTL. Много патентованных способов осуществления вышеперечисленных стадий процесса, в принципе, представляют собой отдельные самостоятельные производства и являются предметом интеллектуальной собственности крупнейших мировых нефтегазовых компаний.

Однако общей проблемой при переработке природного газа через стадию получения синтез-газа с последующим СФТ являются огромные капитальные и операционные затраты. Например, при создании производства СЖТ по технологии компании Shell мощностью 140 тыс.бар/сут капитальные затраты составили около 20 млрд долл. Синтез Фишера-Тропша — относительно медленный процесс (скорость реакции составляет несколько сотен грамм продукции на килограмм катализатора в час), так что для современных производств мирового уровня требуются реакторы гигантских размеров. Например барботажный реактор СФТ компании Sasol мощностью 17 тыс.бар/сут имеет диаметр 10 м, высоту 59 м и весит более 2 тыс.т. Мультитрубчатый реактор такой же мощности компании Shell должен содержать около 40 тыс. трубок диаметром 50 мм и высотой 12 м, заполненных катализатором [7].

Применение таких «традиционных» GTL-технологий экономически оправдано только при очень больших масштабах производства, не менее сотен млн м^3 перерабатываемого газа в год. Эти технологии могут быть эффективными только при наличии очень крупной и дешёвой сырьевой базы с запасами газа в сотни млрд м^3 и хорошей транспортной инфраструктуры. Практически исключена возможность рентабельного применения таких технологий для удалённых месторождений Крайнего Севера России, а также для переработки небольших объёмов газа из альтернативных, нетрадиционных и малоресурсных источников углеводородного сырья, многочисленных и в России и за рубежом. Высокая сложность, капиталоемкость и большие энергозатраты, характерные для «традиционных» газохимических технологий, — в настоящее время основные факторы, сдерживающие развитие газохимии и ограничивающие более широкое применение природного газа и различных альтернативных источников газобразных углеводородов для производства нефтехимических продуктов. Поэтому создание эффективных малостадийных малотоннажных технологий конверсии углеводородного сырья в химические продукты остаётся одной из наиболее актуальных проблем мировой газохимии.

В настоящий момент ряд зарубежных компаний разрабатывает модульные GTL системы небольшой мощности, способные функционировать как на земле, так и на морских судах и добывающих платформах, с целью вовлечения в производство сырья из относительно некрупных или удалённых от магистральных трубопроводов источников. Коммерческий интерес могут представить установки мощностью от 1000 до 10000 бар/сут, перерабатывающие 0,1-1 млрд м^3 газа в год, в то время как традиционное предприятие мощностью 50 тыс.бар/сут требует примерно 5 млрд м^3 газа в год и, соответственно, не менее 140 млрд м^3 газа на расчётный срок его работы в 28 лет.

Однако, как и в случае крупнотоннажных производств, большинство разрабатываемых малотоннажных технологий химической переработки природного газа основано на его предварительной конверсии в синтез-газ. На этот процесс приходится до 70% всех затрат, связанных с получением конечных продуктов, поэтому основные усилия в разработке малотоннажных газохимических процессов, базирующихся на использовании синтез-газа, направлены на создание новых более эффективных технологий его получения.

Создание экономически эффективной малотоннажной газохимии, более приемлемой для климатических и географических условий большинства регионов России, а также для разработки нетрадиционных источников углеводородного сырья, должно базироваться, по мнению авторов, на следующих общих принципах:

- блочно-модульная компоновка оборудования с возможностью наращивания и снижения объёмов перерабатываемого газа по мере изменения дебита скважин;

- лёгкость демонтажа и перемещения оборудования при истощении месторождения;

- универсальность технологических модулей, возможность компоновки модулей различных производителей благодаря стандартному оборудованию;

- наличие модулей подготовки газа, рассчитанных на широкий диапазон его параметров по объёму, составу, содержанию серы, влаги и т.д.;

- автономное энергообеспечение за счёт добываемого газа;

- высокая степень автоматизации, минимум обслуживающего персонала;

- полностью заводское изготовление оборудования без проведения на месте строительно-монтажных работ;

- минимальная степень передела с получением сухого газа и легко транспортируемого монопродукта для дальнейшей переработки на специализированных предприятиях.

Для практической реализации этих принципов во многих случаях более перспективными, чем технологии, использующие синтез-газ, могут оказаться известные методы прямой конверсии углеводородных газов в химические продукты:

- парциальное окисление метана в метанол и процессы на его основе;

- парциальное окисление тяжёлых компонентов ПНГ с получением метанола и CO;

- окислительный крекинг тяжёлых компонентов ПНГ;

- каталитическая ароматизация метана;

- окислительная конденсация метана в этилен.

Наиболее проработаны и перспективны, по мнению авторов, первые три из указанных методов. Проведённые к настоящему времени кинетические исследования парциального окисления метана и C_{2+} -углеводородов и установленные закономерности этих процессов [8-12] показывают, что этими методами можно получать парогазовые смеси, содержащие метанол, этилен, CO с примесью других продуктов окисления, причём соотношение получаемых компонентов варьируется в широких пределах составом исходного сырья и условиями проведения процесса. Последующее взаимодействие оксигенатов и CO, олефинов и CO позволяет получать широкий спектр GTL-продуктов нового типа: диэтилкетон, метилацетат, диметилкарбонат, метилпропионат, этилидендиацетат, олигокетоны, поликетоны и другие ценные химические соединения с высокой добавочной стоимостью (рис. 1).

Большая часть этих продуктов может потребляться непосредственно в нефтедобыче, транспортировании и переработке добываемого нефтяного сырья или использоваться в качестве топливных добавок.

Наиболее известным и промышленно освоенным процессом с участием CO и метанола является синтез

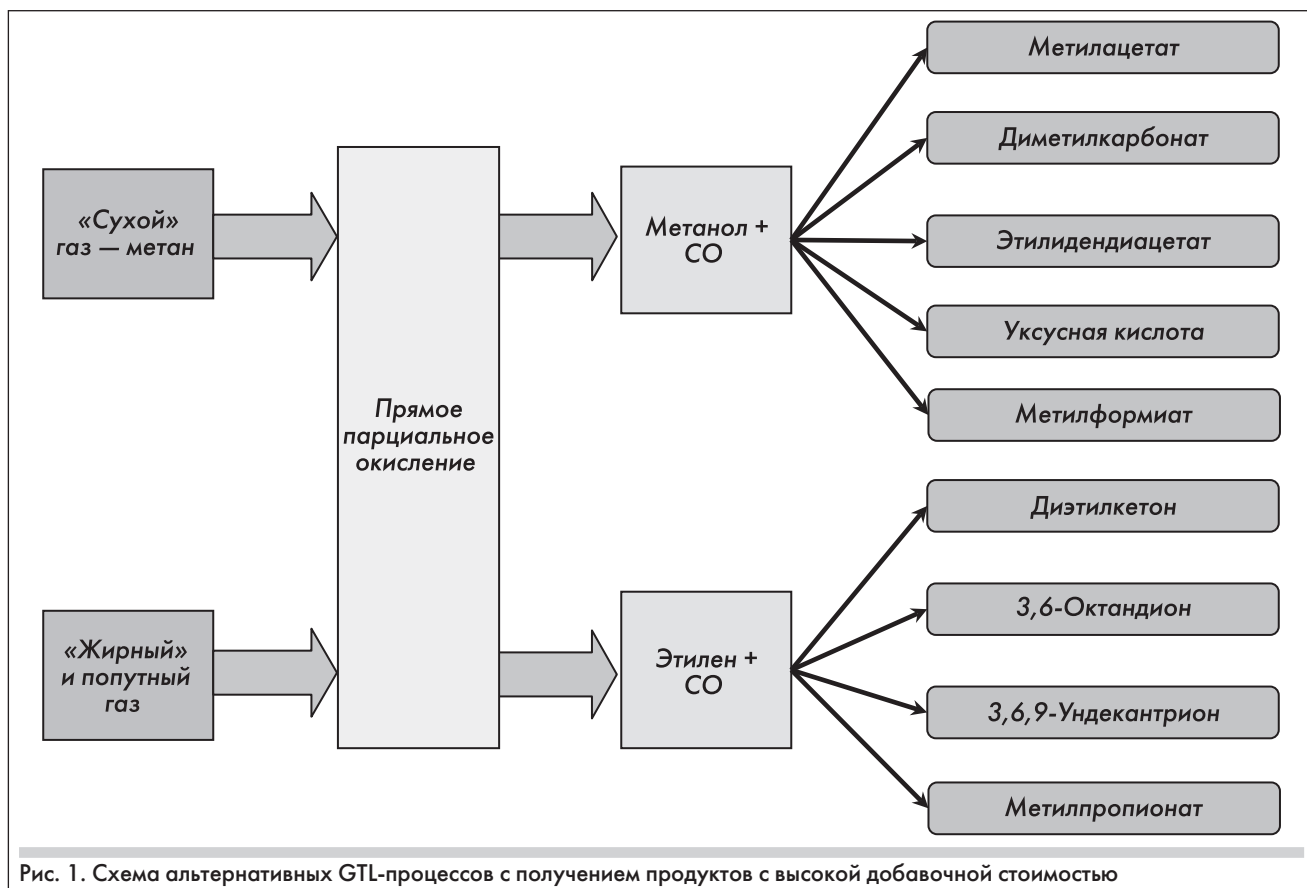


Рис. 1. Схема альтернативных GTL-процессов с получением продуктов с высокой добавочной стоимостью

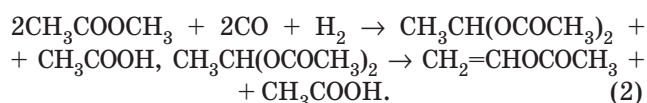
уксусной кислоты в присутствии каталитических комплексов металлов по реакции



Получение уксусной кислоты из метанола и СО при высоких температуре и давлении разработано компанией BASF ещё в 1913 г., а в 1941 г. — улучшенный способ с катализаторами карбонилирования в виде карбониллов металлов VIII группы. Это привело к созданию высокотемпературного способа высокого давления (70 МПа, 250°C) в присутствии катализатора на основе иодида кобальта [13], селективность которого не превышала 90%.

В 1960-х годах фирмой Monsanto был разработан способ низкого давления с иодид-промотированным родиевым катализатором, показавший более высокие селективность и активность, чем способ на основе кобальта. Это позволило снизить температуру и давление соответственно до 175-185°C и 3 МПа [14]. Такой вариант синтеза уксусной кислоты был впервые реализован в шт. Техас (США) в 1970 г. и получил распространение во всех промышленно развитых странах. Он обеспечивает выход уксусной кислоты на уровне 99% по метанолу и считается самым экономичным из всех способов получения этого продукта (окисление ацетальдегида, окисление углеводов $\text{C}_4\text{-C}_7$ и др.) [3,4].

Помимо уксусной кислоты при избытке метанола в присутствии кислотных катализаторов и цеолитов может быть получен **метилацетат** [15], восстановительным карбонилированием которого можно получить **этилидендиацетат** [16] и из него — один из важнейших нефтехимических продуктов — **мономер винилацетат** [17]:



Эти синтезы были впервые предложены компанией Halcon в 1980-х и оказались на 30-40% экономичнее традиционных способов получения этих продуктов. Многочисленные модификации процессов карбонилирования с получением как метилацетата, так и этилидендиацетата были запатентованы различными компаниями во многих странах мира.

Ещё одним ценным химическим продуктом, который может быть получен на основе СО и метанола (или метилацетата), т.е. окислительным карбонилированием, является **диметилкарбонат** [18,19]:



Диметилкарбонат может стать перспективной заменой МТВЭ в качестве экологически безопасной антидетонационной добавки к топливам [20]; кроме того, это мономер для получения поликарбонатов, метилирующий агент и «зелёный» растворитель [18,21].

Недавно появились сообщения о возможности селективного получения **метилформиата** в процессе

карбонилирования метанола с использованием наноразмерных медьсодержащих катализаторов [22]:



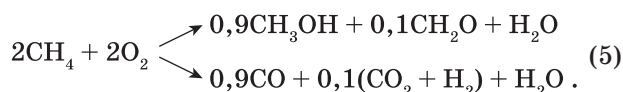
Как видно из приведённых уравнений, взаимодействие метанола и СО происходит при мольном соотношении метанола и СО от 1:1 до 2:1.

Известно также большое число процессов получения ценных химических продуктов на основе этилена, СО и H_2 : гидроформилирование, карбонилирование, гидроксикарбонилирование, метоксикарбонилирование, получение диэтилкетона, олигокетонов и поликетонов. Такое взаимодействие протекает при мольном соотношении этилена и СО от 1:1 до 2:1.

Особый интерес представляют реакции, протекающие между этиленом и СО в среде метанола, поскольку они могут приводить к образованию ценного низкомолекулярного сырья для полупродуктов производства метилакрилата (**метилпропионат** [23]), а также «зелёных» растворителей (**диэтилкетон** [24]).

Таким образом, использование обширной и хорошо изученной химии процессов карбонилирования открывает возможность создания принципиально новых малотоннажных альтернативных GTL-процессов для переработки природного и попутного нефтяного газов, не требующих получения синтез-газа. Для практической реализации этого направления совместными усилиями специалистов ИПХФ РАН и ИХФ РАН им. Н.Н. Семёнова в настоящее время разрабатываются процессы прямого окисления метана, парциального окисления ПНГ и окислительной конверсии тяжёлых компонентов ПНГ.

Прямое окисление метана. Газофазный процесс прямого парциального окисления метана осуществляется при давлении 60-80 бар, температурах 450-550°C и концентрации кислорода в газовой смеси 3-5%. Соотношение между выходом основных продуктов прямого окисления для оптимальных условий образования метанола можно проиллюстрировать следующей схемой [25]:



Соотношение метанола и СО составляет обычно около 1 и снижается по мере увеличения температуры и концентрации кислорода.

Парциальное окисление ПНГ. Окислению в этом процессе в первую очередь подвергаются более тяжёлые гомологи метана — пентан, бутан и пропан с преимущественным образованием метанола, метана и СО. На **рис. 2** представлено распределение продуктов при парциальном окислении углеводородной смеси, состоящей из 92% метана, 1,3% этана, 5,6% пропана и 1,1% бутанов.

Как видно из данных **рис. 2**, в зависимости от начальной концентрации кислорода соотношение

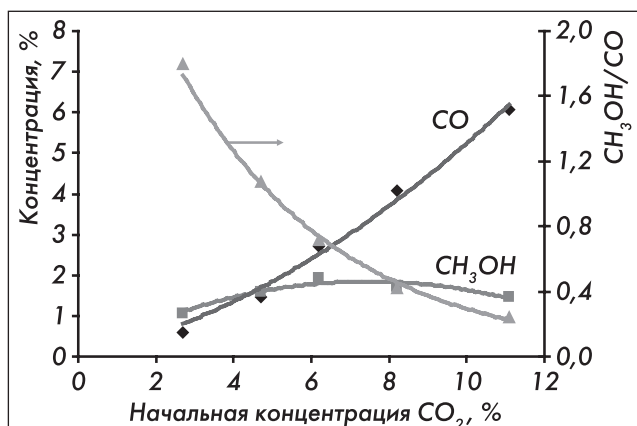


Рис. 2. Зависимость концентраций CH_3OH и CO в смеси и их соотношения при парциальном окислении ПНГ от начальной концентрации кислорода (Тнач. = 370°C , $P = 20$ атм)

метанол:СО может изменяться в широком интервале. При увеличении концентрации O_2 происходит повышение концентрации СО, тогда как содержание метанола в продуктах изменяется не столь существенно, достигая максимума при 6-7% O_2 . Поэтому с ростом концентрации кислорода отношение $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}$ уменьшается. Для получения метанола и СО в соотношении 1:1 начальная концентрация кислорода должна составлять ~5%, а для соотношения $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}$, равном 2:1, она должна быть на уровне ~2%.

Окислительный крекинг тяжёлых компонентов ПНГ. Окислительная конверсия тяжёлых C_{3+} компонентов ПНГ приводит к образованию более лёгких соединений, менее склонных к смоло- и сажеобразованию (в основном этилен, СО, CH_4 и H_2) [26]. Соотношение C_2H_4 и СО может быть оптимизировано изменением параметров процесса и начальной концентрации кислорода, при этом наибольшее влияние оказывает концентрация кислорода в подаваемой на окисление смеси (рис. 3).

Из данных рис. 3 видно, что с повышением концентрации кислорода в продуктах реакции существенно возрастает содержание СО, тогда как содержание этилена незначительно снижается. В результате соотношение $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}$ изменяется в широких пределах (в данной серии опытов от 5 до 1). Оптимальное соотношение, равное 1, достигается при концентрации O_2 около 5%.

Необходимо отметить следующие преимущества прямого парциального окисления углеводородных газов и окислительного крекинга тяжёлых компонентов ПНГ:

- технологическая простота, допускающая создание серийного производства модульных автоматизированных установок, не требующих многочисленного и высококвалифицированного персонала;
- одностадийный характер процесса, отсутствие дополнительных затрат тепла на предварительную конверсию и очистку углеводородов;
- газофазный характер процесса, делающий его легко управляемым, не требующим поставок и пе-

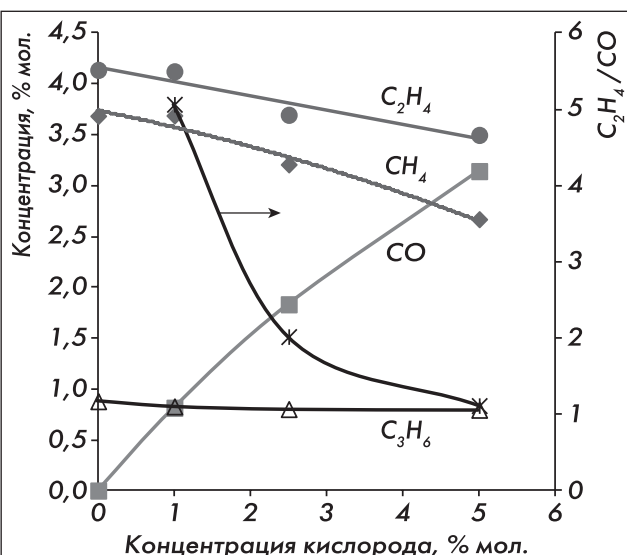


Рис. 3. Влияние концентрации кислорода на распределение продуктов окислительного крекинга n -бутана ($[\text{C}_4\text{H}_{10}] = 5\%$, $T = 750^\circ\text{C}$)

риодической регенерации катализатора, нечувствительным к небольшим примесям соединений, например серы, являющихся каталитическими ядами;

- относительно слабая зависимость экономики процесса от масштаба производства, что позволяет рентабельно эксплуатировать малотоннажные установки;

- большая гибкость в отношении сырья, возможность использования альтернативных, нетрадиционных и малоресурсных источников углеводородного сырья, в том числе с высоким содержанием тяжёлых гомологов метана;

- возможность применения в качестве окислителя не только кислорода, но и воздуха;

- возможность функционирования в составе энергохимических комплексов.

Основной недостаток этих процессов в том, что сохранение температурного режима и высокой селективности образования оксигенатов требует относительно низкой концентрации кислорода в реакционной смеси, что приводит к низкой конверсии исходных алканов. Для преодоления этого недостатка авторами были проработаны различные варианты организации процесса — двух- и трёхступенчатое окисление, окисление в циркуляционном режиме с различными коэффициентами циркуляции. На основании выполненных исследований установлены оптимальные параметры проведения процессов и определены их технологические характеристики.

Получение на первой окислительной стадии процесса смесей оксигенатов и СО или этилена и СО позволяет на следующей стадии осуществить синтезы продуктов, представленных на рис. 1. В принципе при возможности выделения из реакционной смеси индивидуальных компонентов наибольший интерес представляет прямое вовлечение в процесс карбонилирования реакционной смеси, получающейся при парциальном окислении или окислительном крекинге лёгких

углеводородов и содержащей оксигенаты и СО или этилен и СО, без разделения её на компоненты. Условия проведения таких процессов сильно отличаются от ранее изученного взаимодействия индивидуальных компонентов, поэтому требуют серьёзных дополнительных исследований, которые проводятся в настоящее время.

Альтернативные GTL-процессы, не требующие предварительного получения синтез-газа, благодаря технологической простоте, гибкости в организации процесса и широкому спектру получаемых продуктов могут стать реальной основой для малотоннажных GTL-технологий.

Карбонилирование получаемых прямым окислением оксигенатов и олефинов за счёт образующегося при окислении СО позволяет получать широкую гамму GTL-продуктов нового типа: диэтилкетон, метилацетат, диметилкарбонат, метилпропионат, этилидендиацетат, олигокетоны, поликетоны и другие ценные химические соединения с высокой добавочной стоимостью.

Комплексное использование первичных продуктов прямого окисления природных и попутных газов обеспечивает высокую селективность процессов и хорошие предпосылки для высокой экономической эффективности нового поколения малотоннажных GTL-технологий, не требующих стадии получения синтез-газа.

ЛИТЕРАТУРА

- Брагинский О.Б. Нефтегазовый комплекс мира. — М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2006. — 640 с.
- Макарян И.А., Савченко В.И. Каталитическое дегидрирование как путь переработки лёгкого углеводородного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2009. — № 7. — С. 20-25.
- David A. Wood, Chikezie Nwaoha, Brian F. Towler. Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas // Journal of Natural Gas Science and Engineering. — 2012. — № 9. — P. 196-208.
- Елисеев О.Л. Технологии «газ в жидкость» // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). — 2008. — Т. LII, № 6. — С. 53-62.
- Spath P.L., Dayton D.C. Preliminary screening — technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas // National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-510-34929, December, 2003.
- de Klerk A., Furimsky E., Spivey J.J. Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Syncrude (RSC Catalysis Series 4) // Royal Society of Chemistry, 2010. — 294 p.
- www.nrtechnologies.co.uk
- Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительная конверсия метана // Успехи химии. — 2005. — Т. 74, № 12. — С. 1216-1245.
- Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. — М.: КРАСАНД, 2011. — 640 с.
- Шеверденкин Е.В., Арутюнов В.С., Рудаков В.М., Савченко В.И., Соколов О.В. Кинетика парциального окисления алканов при высоких давлениях. Окисление этана и метан-этановых смесей // Теоретические основы химической технологии. — 2004. — Т. 38, № 3. — С. 332-337.
- Савченко В.И., Диденко Л.П., Шеверденкин Е.В., Рудаков В.М., Арутюнов В.С. Равновесный выход продуктов при паровой и окислительной конверсии смесей метана с углеводородами C_2-C_3 // Химическая физика. — 2005. — Т. 24, № 9. — С. 76-83.
- Арутюнов В.С., Рудаков В.М., Савченко В.И., Шеверденкин Е.В. Относительная конверсия низших алканов при их совместном парциальном газофазном окислении // Теоретические основы химической технологии. — 2005. — Т. 39, № 5. — С. 516-522.
- Пат. 2729651 США, 1956.
- Paulik F.E., Roth J.F. Novel catalysts for the low-pressure carbonylation of methanol to acetic acid // Chem. Commun. — 1968. — Issue 24. — P. 1578.
- Cheung P., Bhan A., Sunley G.J., Iglesia E. Selective Carbonylation of Dimethyl Ether to Methyl Acetate Catalyzed by Acidic Zeolites // Angew. Chem. Int. Ed. — 2006. — V. 45. — P. 1617-1620.
- Liu D., Huang X., Hu L., Fang D., Ying W., Chen D. Synthesis of ethylidene diacetate from dimethyl ether, CO and H_2 // Journal of Natural Gas Chemistry. — 2010. — V. 19. — P. 165-168.
- Пат. ЕР 2138093 Европа, 1982.
- Арико Ф., Тундо П. Диметилкарбонат — современный «зелёный» реагент и растворитель // Успехи химии. — 2010. — Т. 79, № 6. — С. 532-542.
- Peng W., Zhao N., Xiao F., Wei W., Sun Y. Direct vapor-phase carbonylation of methanol at atmospheric pressure on activated carbon-supported $NiCl_2-CuCl_2$ catalysts // Pure Appl. Chem. — 2012. — V. 84, № 3. — P. 603-620.
- Li X.L., Chen H.Y., Zhu Z.Y., Huang Z. Study of combustion and emission characteristics of a diesel engine operated with dimethyl carbonate // Energy Convers Manage. — 2006. — V. 47. — P. 1438-1448.
- Tundo P., Selva M. The Chemistry of Dimethyl Carbonate // Acc. Chem. Res. — 2002. — V. 35. — P. 706-716.
- He L., Liu H., Xiao C.-x., Kou Y. Liquid-phase synthesis of methyl formate via heterogeneous carbonylation of methanol over a soluble copper nanocluster catalyst // Green Chem. — 2008. — V. 10. — P. 619-622.
- Eastham G.R., Tooze R.P., Kilner M.K., Foster D.F., Cole-Hamilton D.J. Deuterium labelling evidence for a hydride mechanism in the formation of methyl propanoate from carbon monoxide, ethene and methanol catalysed by a palladium complex // J.Chem. Soc. Dalton Trans. — 2002. — P. 1613.
- Zudin V.N., Illinich G.N., Likholobov V.A., Yermakov Y.I. New catalyst for the synthesis of dialkyl ketones from olefins, carbon monoxide, and hydrogen // J.Chem. Soc. Chem. Commun. — 1984. — P. 545.
- Савченко В.И., Алдошин С.М. Разработка современных процессов газохимии и нефтехимии на основе фундаментальных исследований в области химической физики // Нефтехимия. — 2010. — Т. 50, № 4. — С. 267-278.
- Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Арутюнов В.С. Газофазный окислительный крекинг этана в азоте // Кинетика и катализ (в печати).