А. Р. Каримова (преп.), А. Р. Давлетшин (к.т.н., доц.), А. Мурзабекова (магистрант),
Г. К. Гаекулова (магистрант), А. А. Уразаев (магистрант)

ПРОЦЕССЫ ХТЛ. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ИСКОПАЕМОГО И ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ ПРОЦЕССА ФИШЕРА-ТРОПША. СООБЩЕНИЕ 3. ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КИСЛОТНО АКТИВИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА-ТРОПША

*Уфимский государственный нефтяной технический университет,
базовая кафедра газохимии
базовая кафедра технологии нефти и газа
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1, тел. (347)2420837, e-mail: albena90@mail.ru*

A. R. Karimova, A. R. Davletshin, A. Murzabekova, G. K. Gaetkulova, A. A. Urazaev

XTL PROCESSES. TECHNOLOGICAL ASPECTS OF PROCESSING FOSSIL AND RENEWABLE CARBONACEOUS FEED BY FISCHER-TROPSCH PROCESS. 3. THE USE OF CATALYSTS BASED ON ACID-ACTIVATED MONTMORILLONITE IN THE SYNTHESIS OF FISCHER-TROPSCH

*Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia, tel. (347) 2420837, e-mail: albena90@mail.ru*

Приведены результаты исследования катализаторов синтеза Фишера-Тропша на основе монтмориллонита (пиллар-глины), полученных обработкой серной кислотой, интеркалированием поливалентным катионом циркония, пропиткой раствором нитрата кобальта и промотированием рутенийцирконофенилсилоксаном. Получены три серии образцов с различным содержанием компонентов катализатора. Каждый катализатор был испытан в синтезе Фишера-Тропша на экспериментальной установке в интервале температур 150–300 °С при давлении 2.0 МПа. Проанализированы закономерности влияния температуры и состава катализатора на выход углеводородов C₂–C₄, C₅–C₇, C₈, C₉–C₁₂, C₁₆+ и углеводородов изостроения C₅–C₈ в синтезе Фишера-Тропша.

Ключевые слова: бифункциональный катализатор; изоалкан; интеркалирование; модифицирование; монтмориллонит; органометаллосилоксан; пиллар-глина; синтез Фишера-Тропша; суперкислотный катализатор.

The article presents the results of studies of super-acid Fischer-Tropsch catalysts based on montmorillonite (pillar-clay) obtained by treatment with sulfuric acid, intercalation with a polyvalent cation of zirconium, impregnation with a solution of cobalt nitrate and the promotion by ruthenium-circoniumphenylsiloxane. Three series of samples with different content of catalyst components were obtained. Each catalyst was investigated in a pilot plant in the synthesis of the Fischer-Tropsch reaction in the temperature range 150–300 °C under a pressure of 2.0 MPa. The regularities of the influence of the temperature and composition of the catalyst on the yield of hydrocarbons C₂–C₄, C₅–C₇, C₈, C₉–C₁₂, C₁₆+ and C₅–C₈ hydrocarbons in the Fischer-Tropsch synthesis are obtained and described.

Key words: bifunctional catalyst; Fischer Tropsch synthesis; isoalkane; intercalation; modifying; montmorillonite; organometallosiloxane; pillar-clay; super-acid catalyst.

Дата поступления 10.12.17

В настоящее время наиболее перспективным способом получения компонентов моторных топлив из альтернативного сырья является синтез Фишера-Тропша (СФТ) ^{1–4}. Традиционными катализаторами СФТ являются системы, состоящие из активного металла (кобальт, железо, никель и др.), промотора и носителя ^{5–7}. В промышленности СФТ является многостадийным процессом ⁸, состоящим из следующих стадий: получение синтез-газа, синтез Фишера-Тропша с образованием длинноцепочечных алканов, гидрооблагораживание и гидроизомеризация ^{9, 10}. В связи с выше сказанным, целью данного исследования было получение компонентов моторных топлив синтезом Фишера-Тропша в одну стадию. В рамках данной цели решались следующие задачи: синтез бифункционального катализатора, позволяющего получать углеводороды изостроения в одну стадию, проведение синтеза Фишера-Тропша на полученном катализаторе.

Материалы и методы

Синтез катализатора осуществлялся следующим образом: исходный монтмориллонит интеркалировали поливалентным катионом $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ (1 серия), пропитывали раствором нитрата кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (2 серия) и промотировали органометаллосилоксаном – рутенийцирконофенилсилоксаном (3 серия) ⁷.

Схема синтеза бифункционального катализатора приведена на рис. 1. Химический состав катализаторов 1, 2, 3 серий приведен в табл. 1.

Синтез Фишера-Тропша проводили на экспериментальной лабораторной установке в реакторе со стационарным слоем катализатора (рис. 2).

Хроматографический анализ состава жидких продуктов проводился на колоночном хроматографе TRACE GC производства компании «TermoQuest» с капиллярной колонкой фир-

Рис. 1. Схема модифицирования монтмориллонита

Таблица 1

Химический состав катализаторов

Серия 1									
Компоненты	K1/1			K1/2			K1/3		
ZrO ₂	15.8			19.1			25.4		
SO ₄	8.8			15.3			12.1		
Серия 2									
Компоненты	K1/1/1	K1/1/2	K1/1/3	K1/2/1	K1/2/2	K1/2/3	K1/3/1	K1/3/2	K1/3/3
ZrO ₂	15.8	15.8	15.8	19.1	19.1	19.1	25.4	25.4	25.4
SO ₄	8.8	8.8	8.8	15.3	15.3	15.3	12.1	12.1	12.1
CoO	1.1	3.2	5.7	1.1	3.2	5.7	1.1	3.2	5.7
Серия 3									
Компоненты	K1/2/1/1	K1/2/1/2	K1/2/1/3	K1/2/2/1	K1/2/2/2	K1/2/2/3	K1/2/3/1	K1/2/3/2	K1/2/3/3
ZrO ₂	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1
SO ₄	15.3	15.3	15.3	15.3	15.3	15.3	15.3	15.3	15.3
CoO	1.2	1.2	1.2	5.6	5.6	5.6	9.4	9.4	9.4
ZrRu-R	0.25	0.6	1	0.25	0.6	1	0.25	0.6	1

мы Supelco DH-100 длиной 100 м. В результате проявительного анализа компоненты смеси выходили отдельными зонами, которые отделялись друг от друга носителем.

Данные с хроматографа снимались с помощью компьютерной программы ChromCard и обрабатывались использованием специализированной программы P.I.A.N.O.

Авторами исследовалось влияние температуры синтеза на выход углеводородов состава C_1 , C_2-C_4 , C_5-C_7 , C_8 , C_9-C_{12} , $C_{12}-C_{16}$, C_{16+} на трех сериях полученных катализаторов.

Результаты и их обсуждение

Все катализаторы первой серии, полученные интеркалированием монтмориллонита поливалентным катионом циркония (K1.1, K1.2, K1.3), проявили активность в синтезе Фишера-Тропша (табл. 2).

На катализаторе K1.1, содержащем 15.8 % мас. катиона циркония, были достигнуты относительно невысокий выход углеводородов C_5-C_{12} (максимум выхода C_8 составил 10.5% мас. при 210 °C) и высокие выходы $C_{12}-C_{16+}$: максимумы выхода $C_{12}-C_{16}$ и C_{16+} при 210 °C составляют 40.6 и 23.3 % мас. соответственно. На катализаторе K1.2, содержащем 19.1% мас.

катиона циркония, выход фракции C_5-C_{12} выше (максимум выхода C_8 составляет 22.1% мас. при 210 °C), выход $C_{12}-C_{16+}$ сравнительно ниже: максимумы выхода $C_{12}-C_{16}$ и C_{16+} при 210 °C составляют 36.9 и 9.3 % мас. соответственно. При добавлении большего количества катиона циркония (25.4% мас.) на катализаторе K1.3 наблюдается увеличение выхода легких фракций. При температуре 210 °C выход C_1 составляет 10.1% мас., C_2-C_4 – 4.5% мас. Выход C_8 снижается до 15.4% мас. Выход $C_{12}-C_{16+}$ остается практически неизменным.

Предположительно, экстремальная зависимость выхода углеводородов от содержания катиона циркония объясняется тем, что содержания последнего в катализаторе в количестве 15.8% мас. недостаточно, вследствие чего в продуктах синтеза содержатся, в основном, тяжелые фракции. При содержании 19.1% мас. катиона циркония наблюдается максимальный выход фракций C_5-C_{12} , т.к. усиливаются реакции расщепления и крекинга, а при увеличении его содержания до 25.4% мас. на катализаторе в большей мере идут реакции расщепления, и растет выход легких углеводородов.

В дальнейшем с целью увеличения молекулярной массы продуктов за счет реакций полимеризации и поликонденсации катализа-

Рис. 2. Схема экспериментальной установки СФТ: T-1, T-2 – теплообменники; P-1 – реактор с псевдоожиженным слоем катализатора; E-1 – приемник; P-2 – реактор со стационарным слоем катализатора; X-1 – холодильник, C-1 – сепаратор.

торы серии 1 были пропитаны нитратом кобальта (табл. 3).

Таблица 2
**Испытание катализаторов К1.1, К1.2, К1.3
в синтезе углеводородов из CO и H₂**

Выход. % мас.	Температура. °C					
	150	180	210	240	270	300
К1.1						
C ₁	0.5	1.0	1.7	2.9	4.4	5.7
C ₂ – C ₄	0.1	0.2	0.7	1.3	1.9	2.6
C ₅ – C ₇	1.6	3.2	4.4	13.1	18.6	25.1
C ₈	4.4	7.0	10.5	6.3	5.9	5.1
C ₉ – C ₁₂	3.2	6.3	7.8	5.8	5.6	4.8
C ₁₂ – C ₁₆	48.3	45.1	40.6	37.1	33.0	28.9
C ₁₆₊	41.9	37.2	34.3	33.5	30.6	27.8
К1.2						
C ₁	1.2	1.8	2.7	4.8	8.2	11.2
C ₂ – C ₄	0.8	1.0	1.5	2.3	4.5	7.7
C ₅ – C ₇	2.3	4.5	9.2	19.2	32.3	39.2
C ₈	9.1	17.2	22.1	16.1	14.2	10.2
C ₉ – C ₁₂	6.4	16.2	18.3	15.4	12.3	9.7
C ₁₂ – C ₁₆	69.4	49.7	36.9	33.3	19.8	13.4
C ₁₆₊	10.8	9.6	9.3	8.9	8.7	8.6
К1.3						
C ₁	3.5	7.2	10.1	15.2	17.8	22.1
C ₂ – C ₄	1.5	2.9	4.5	6.3	8.8	11.1
C ₅ – C ₇	3.2	6.3	12.9	24.4	38.0	44.2
C ₈	7.5	13.6	15.4	12.8	10.2	8.1
C ₉ – C ₁₂	4.0	10.2	12.2	8.9	7.8	6.5
C ₁₂ – C ₁₆	70.8	50.8	36.8	25.2	11.5	5.7
C ₁₆₊	9.5	9.0	8.1	7.2	5.9	2.3

Наибольший выход фракции C₅–C₁₂ составил 61.61% мас. на катализаторе К1.2.2. Зависимость выхода углеводородов от содержания нитрата кобальта носит экстремальный характер: максимум выхода углеводородов C₅–C₁₂ (61.61% мас.) достигается при содержании нитрата кобальта, равном 5.6% мас. На наш взгляд, это связано с тем, что, при увеличении концентрации нитрата кобальта свыше определенных значений, на катализаторе в большей мере проходят реакции полимеризации и увеличивается выход углеводородов C₁₆₊.

Выход углеводородов изостроения (рис. 3) на катализаторах второй серии, полученных пропиткой нитратом кобальта катализаторов первой серии, увеличился по сравнению с катализаторами первой серии. При температуре 210 °C на катализаторе К1.2.1, содержащем 1.2% мас. нитрата кобальта, выход изоалканов составил 33.2% мас., на катализаторе К1.2.2 (5.6% мас. нитрата кобальта) – 41.9% мас., на катализаторе К1.2.3 (9.4% мас. нитрата кобальта) – 28.8% мас. На непротитированном нитратом кобальта катализаторе К1.2 выход углеводородов изостроения составил 9.1% мас. При повышении температуры выше 210 °C на всех катализаторах второй серии выход изоалканов снижается, предположительно, по причине интенсификации процесса спilloвера водорода при повышении концентрации циркония на катализаторе, приводящей к усилению реакций крекинга – диспропорционированию продуктов уплотнения.

Таким образом, наиболее активными катализаторами в образовании углеводородов из CO и H₂ и селективными в образовании углеводородов *i*-C₅–C₈ являются катализаторы К1.2.1, К1.2.2, К1.2.3, образцы которых были впоследствии промотированы 0.25, 0.6 и 1 % мас. растворами рутенийцирконофенилсилоксана.

Исследования показали, что на всех катализаторах третьей серии с повышением температуры растет выход легких углеводородов C₁, C₂–C₄, C₅–C₇. Выход углеводородов C₈, C₉–C₁₂ проходит через максимум при температуре 210 °C, суммарный выход изопарафинов, суммы изо- + *n*-парафинов также проходит через максимум при температуре 210 °C. Выход углеводородов C₁₂–C₁₆, C₁₆₊ с увеличением температуры падает.

Рис. 3. Зависимость выхода углеводородов изостроения C₅–C₈

Сводная таблица испытаний катализаторов второй серии в синтезе углеводородов из СО и Н₂

Выход, % мас.	Температура, °C					
	150	180	210	240	270	300
K1.1.1						
C ₁	0.42	0.83	1.42	2.42	3.67	4.75
C ₂ – C ₄	0.08	0.17	0.58	1.08	1.58	2.17
C ₅ – C ₇	1.33	2.67	3.67	10.92	15.50	20.92
C ₈	3.67	5.83	8.75	5.25	4.92	4.25
C ₉ – C ₁₂	2.67	5.25	6.50	4.83	4.67	4.00
C ₁₂ – C ₁₆	41.55	40.61	37.92	35.30	32.95	30.56
C ₁₆₊	50.28	44.64	41.16	40.20	36.72	33.36
K1.1.2						
C ₁	0.36	0.71	1.21	2.07	3.14	4.07
C ₂ – C ₄	0.07	0.14	0.50	0.93	1.36	1.86
C ₅ – C ₇	1.14	2.29	3.14	9.36	13.29	17.93
C ₈	3.14	5.00	7.50	4.50	4.21	3.64
C ₉ – C ₁₂	2.29	4.50	5.57	4.14	4.00	3.43
C ₁₂ – C ₁₆	34.50	32.21	29.00	26.50	23.57	20.64
C ₁₆₊	58.50	55.14	53.07	52.50	50.43	48.43
K1.1.3						
C ₁	0.31	0.63	1.06	1.81	2.75	3.56
C ₂ – C ₄	0.06	0.13	0.44	0.81	1.19	1.63
C ₅ – C ₇	1.00	2.00	2.75	8.19	11.63	15.69
C ₈	2.75	4.38	6.56	3.94	3.69	3.19
C ₉ – C ₁₂	2.00	3.94	4.88	3.63	3.50	3.00
C ₁₂ – C ₁₆	30.19	28.19	25.38	23.19	20.63	18.06
C ₁₆₊	63.70	60.78	58.90	58.40	56.60	54.90
K1.2.1						
C ₁	1.44	2.16	3.24	5.76	9.84	13.44
C ₂ – C ₄	0.96	1.20	1.80	2.76	5.40	9.24
C ₅ – C ₇	6.71	7.14	7.98	18.51	29.21	35.11
C ₈	16.38	20.64	26.52	19.32	17.04	12.24
C ₉ – C ₁₂	7.04	17.82	20.13	16.94	13.53	10.67
C ₁₂ – C ₁₆	58.47	43.04	32.58	29.29	17.73	12.13
C ₁₆₊	9.00	8.00	7.75	7.42	7.25	7.17
K1.2.2						
C ₁	1.50	2.25	3.24	6.00	10.25	14.00
C ₂ – C ₄	1.04	1.30	1.95	2.99	5.85	10.01
C ₅ – C ₇	12.74	13.87	14.51	19.82	27.67	33.49
C ₈	19.11	24.08	28.17	23.54	19.88	14.28
C ₉ – C ₁₂	7.36	18.63	18.93	17.71	14.15	11.16
C ₁₂ – C ₁₆	50.54	33.01	26.56	23.58	15.99	10.92
C ₁₆₊	7.71	6.86	6.64	6.36	6.21	6.14
K1.2.3						
C ₁	1.32	1.98	2.97	5.28	9.02	12.32
C ₂ – C ₄	0.88	1.10	1.65	2.53	4.95	8.47
C ₅ – C ₇	2.53	4.95	10.12	17.20	30.58	35.2
C ₈	10.01	18.92	23.21	17.71	15.62	11.22
C ₉ – C ₁₂	7.04	17.82	20.13	16.94	13.53	11.52
C ₁₂ – C ₁₆	63.09	45.18	33.55	32.27	18.40	13.5
C ₁₆₊	15.10	10.00	8.40	8.09	7.91	7.82
K1.3.1						
C ₁	5.25	10.8	15.15	22.8	26.7	31.25
C ₂ – C ₄	2.25	4.35	6.75	9.45	13.2	15.65
C ₅ – C ₇	4.16	8.19	16.77	25.8	31.89	37.28
C ₈	5.00	9.07	10.27	8.53	6.80	5.40
C ₉ – C ₁₂	3.08	7.85	9.38	6.85	6.00	5.00
C ₁₂ – C ₁₆	72.96	52.82	35.45	21.03	10.87	3.65
C ₁₆₊	7.31	6.92	6.23	5.54	4.54	1.77
K1.3.2						
C ₁	5.95	12.24	17.17	25.84	30.26	37.57
C ₂ – C ₄	2.70	5.22	8.1	11.34	15.84	19.98
C ₅ – C ₇	3.84	7.56	13.49	21.52	27.8	32.58
C ₈	1.88	3.40	3.85	3.20	2.55	2.03
C ₉ – C ₁₂	1.33	3.40	4.07	2.97	2.60	2.17
C ₁₂ – C ₁₆	77.52	61.75	47.54	29.99	16.74	4.04
C ₁₆₊	6.79	6.43	5.79	5.14	4.21	1.64
K1.3.3						
C ₁	8.75	18.00	30.30	45.60	56.96	61.25
C ₂ – C ₄	3.15	6.09	9.23	12.92	18.92	23.87
C ₅ – C ₇	1.60	3.15	4.30	8.13	9.50	11.05
C ₈	0.94	1.70	1.93	1.60	1.28	1.01
C ₉ – C ₁₂	0.44	1.13	1.36	0.99	0.87	0.72
C ₁₂ – C ₁₆	80.37	65.43	48.84	27.16	9.53	0.95
C ₁₆₊	4.75	4.50	4.05	3.60	2.95	1.15

На рис. 4–7 приведены зависимости выхода углеводородов от температуры на примере катализатора К1.2.2.2, промотированного органо-металлосилоксаном в количестве 0.6% мас.

Рис. 4. Зависимость выхода фракций C_1 , C_2-C_4 от температуры на катализаторе К1.2.2.2

Рис. 5. Зависимость выхода фракций C_5-C_7 , C_8 , C_9-C_{12} от температуры на катализаторе К1.2.2.2

Рис. 6. Зависимость выхода фракций $C_{12}-C_{16}$, C_{16+} от температуры на катализаторе К1.2.2.2

По сравнению с катализатором второй серии К1.2.2, не содержащим органо-металлосилоксан, выход фракций C_1-C_{12} увеличился, а выход углеводородов $C_{12}-C_{16}$, C_{16+} , наоборот, уменьшился. Уменьшение выхода углеводоро-

дов $C_{12}-C_{16}$, C_{16+} связано, на наш взгляд, с усилением проходящих на катализаторе реакций гидрокрекинга. Так выход C_1 вырос на 0.97% мас., C_2-C_4 — на 0.59% мас., C_5-C_7 — на 5.8% мас., C_8 — на 11.27% мас., C_9-C_{12} — на 0.95% мас., выход $C_{12}-C_{16}$ снизился на 17.36% мас., C_{16+} — на 2.22% мас. соответственно.

Рис. 7. Зависимость выхода *изо- + n-парафинов* и *изопарафинов* на катализаторе К1.2.2.2 от температуры

На рис. 8 показана зависимость влияния содержания промотирующего агента — рутений-цирконофенилсилоксана в катализаторе К1.2.2.2, полученном последовательно интеркалированием исходного монтмориллонита поливалентным катионом циркония в количестве 19.1% мас., пропиткой нитратом кобальта в количестве 5.6% мас., промотированием рутенийцирконофенил-силоксаном на выход фракций C_1-C_{16+} .

Рис. 8. Зависимость выхода фракций C_1-C_{16+} от содержания промотирующего агента в катализаторе К1.2.2.2

При содержании органо-металлосилоксана в количестве 0.6% мас. (рис. 8), наблюдается максимальный выход фракций C_5-C_7 и C_8 . Выход легких углеводородов C_1 , C_2-C_4 остается низким во всем интервале концентраций органо-металлосилоксана. Выход $C_{12}-C_{16}$ и C_{16+} проходит через минимум при содержании органо-металло-

силоксана 0.6% мас., затем возрастает. Предположительно, это связано с тем, что добавление органометаллосилоксана в количестве 1.0% мас. приводит к переходу наноразмерных частиц в кластерные образования. Такой катализатор работает, как классический катализатор синтеза Фишера-Тропша, на котором получают длинноцепные углеводороды нормального строения.

Литература

1. Данилов А.М., Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Альтернативные топлива: достоинства и недостатки. Проблемы применения // Российский Химический Журнал.— 2003.— Т.XLVII, №6.— С.4-11.
2. Keith P.C. Gasoline from natural gas / Oil Gas J.— 1946.— V.45, №6.— Pp.102-114.
3. Games G. Speight. Synthetic Fuels Handbook.— USA: The McGraw-Hill Companies inc., 2008.— 421 p.
4. Голицын М.В., Голицын А.М., Пронина Н.М. Альтернативные энергоносители.— М: Наука, 2004.— 157 с.
5. Каримова А.Р., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Махмутова О.Н., Теляшев Э.Г., Рахимов М.Н. Процессы XTL. Технологические аспекты переработки ископаемого и возобновляемого углеводородсодержащего сырья на основе процесса Фишера-Тропша. Сообщение 1. Сырьевая база и каталитические основы процесса Фишера-Тропша // Баш. хим. ж.— 2016.— Т.23, №2.— С.71-81.
6. Ахметов Р.Ф., Сидоров Г.М., Рахимов М.Н., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Теляшев Э.Г., Каримова А.Р. Анализ способов переработки попутного нефтяного газа // Наука и техника в газовой промышленности.— 2015.— №1(61).— С.38-44.
7. Каримова А.Р., Давлетшин А.Р., Рахимов М.Н., Мурзабекова А. Суперкислотные катализаторы на основе кислотного активированного монтмориллонита в синтезе Фишера-Тропша // Нефтегазохимия.— 2017.— №3.— С.52-55.
8. Мордкович В.З. Прошлое, настоящее и будущее GTL // Химия и жизнь.— 2007.— №8.— С.5-9.
9. Локтев С.М. Сырье синтеза Фишера-Тропша // Химическая промышленность.— 1983.— Т.3.— С.270.
10. Миначев Х.М., Липидус А.Л., Крылова А.Ю. Современное состояние процесса синтеза углеводородов из CO и H₂ // Химическая технология топлив.— 1993.— №3.— С.7-19.

Таким образом, самым эффективным для синтеза изоалканов из CO и H₂ является катализатор, полученный последовательно интеркалированием исходного монтмориллонита поливалентным катионом циркония в количестве 19.1% мас., пропиткой нитратом кобальта в количестве 5.6% мас. и промотированный рутенийцирконофенилсилоксаном в количестве 0.6% мас. (K1.2.2.2).

References

1. Danilov A.M., Kaminskii E.F., Khavkin V.A. Al'ternativnye topliva: dostoinstva i nedostatki. *Problemy primeneniya* [Alternative fuels: advantages and disadvantages. Problems of application]. *Rossiyskiy Khimicheskiy Zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2003, vol.XLVII, no.6, pp.4-11.
2. Keith P.C. [Gasoline from natural gas]. *Oil Gas J.*, 1946, vol.45, no.6, pp.102-114.
3. Games G. Speight. [Synthetic Fuels Handbook]. USA, The McGraw-Hill Companies inc., 2008, 421 p.
4. Golitsyn M.V., Golitsyn A.M., Pronina N.M. *Al'ternativnye energonositeli* [Alternative energy sources]. Moscow, Nauka Publ., 2004, 157 p.
5. Karimova A.R., Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Makhmutova O.N., Telyashev E.G., Rakhimov M.N. *Processy XTL. Tekhnologicheskie aspekty pererabotki iskopaemogo i vozobnovlyаемого uglevododorodskogo syr'ya na osnove protsesssa Fishera-Tropscha. Soobshchenie 1. Syr'evaya baza i kataliticheskie osnovy protsesssa Fishera-Tropscha* [XTL Processes. Technological Aspects of Processing Fossil and Renewable Carbonaceous Feed by Fischer-Tropsch Process. 1. Resources and Catalytic Basis Fischer-Tropsch Process]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2016, vol.23, no.2, pp.71-81.
6. Akhmetov R.F., Sidorov G.M., Rakhimov M.N., Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Telyashev E.G., Karimova A.R. *Analiz sposobov pererabotki poputnogo neftyanogo gaza* [Analysis of methods for processing associated petroleum gas]. *Nauka i tekhnika v gazovoi promyshlennosti* [Science and technology in the gas industry], 2015, no.1 (61), pp.38-44.
7. Karimova A.R., Davletshin A.R., Rakhimov M.N., Murzabekova A. *Superkislотноye katalizatory na osnove kislотно aktivirovannogo montmorillonita v sinteze Fishera-Tropscha* [Superacid catalysts based on acid-activated montmorillonite in Fischer-Tropsch synthesis]. *Neftegazokhimiya* [Oil and gas chemistry], 2017, no.3, pp.52-55.
8. Mordkovich V.Z. *Proshloe, nastoyashee i budushee GTL* [Past, Present and Future of GTL]. *Khimiya i zhizn'* [Chemistry and Life], 2007, no.8, pp.5-9.
9. Loktev S.M. *Syr'e sinteza Fishera-Tropscha* [Fischer-Tropsch synthesis raw materials] *Khimicheskaya promyshlennost'* [Chemical industry], 1983, vol.3, pp.270.
10. Minachev H.M., Lapidus A.L., Krylova A.Yu. *Sovremennoe sostoyanie protsesssa sinteza uglevododorodov iz CO i H₂* [Current state of the process of synthesis of hydrocarbons from CO and H₂]. *Khimicheskaya tekhnologiya topliv* [Chemical technology of fuels], 1993, no.3, pp.7-19.