

УДК 66.097.3

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА В ОЛЕФИНЫ И СПИРТЫ НА КАТАЛИЗАТОРАХ Fe/C

© 2019 г. Е. Г. Горлов¹, А. В. Шумовский¹, Ю. П. Ясьян², М. Ю. Нисковская², *, М. С. Котелев³, Е. М. Смирнова³, А. А. Ольгин⁴

¹ООО “ИГИ-НТЦ”, Москва, 107996 Россия

²“Кубанский государственный технологический университет”, Краснодар, 350072 Россия

³Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

⁴ООО НПП “НОУПРОМ”, Краснодар, 350002 Россия

*E-mail: nismar@mail.ru

Поступила в редакцию 27.02.2019 г.

После доработки 19.04.2019 г.

Принята к публикации 02.07.2019 г.

Изучено влияние химического состава катализаторов конверсии синтез-газа в жидкие олефины (железный катализатор на углеродном носителе Fe/УВ с промотирующими добавками) и одноатомные жирные спирты (углеродсодержащие композиционные катализаторы Fe–Co/C) на основные показатели процессов синтеза. Исследованы характеристики пористой структуры и морфология-экспериментальных образцов катализаторов синтеза жидких олефинов и одноатомных жирных спиртов. Установлено, что введение промоторов существенно изменяет характеристики пористой структуры катализаторов Fe/УВ, в частности, увеличивается площадь поверхности и средний диаметр пор катализатора. Наибольшая производительность по жидким олефинам достигается на катализаторе 15%Fe + 1%K/УВ с содержанием 15% Fe₂O₃ и 1% K₂O. При изучении конверсии синтез-газа в одноатомные спирты установлено, что для катализатора 20%(Fe–Co)/C оптимальным является отношение Co : Fe = 1 : 1. Этот катализатор обладает большой удельной поверхностью, обеспечивая максимальные выход жидких продуктов и производительность по ним, а также высокую селективность в отношении образования одноатомных жирных алифатических спиртов.

Ключевые слова: синтез-газ, конверсия, жидкие олефины, одноатомные жирные спирты, катализаторы, промотирующие добавки

DOI: 10.1134/S0028242119060054

Синтез-газ (смесь CO и H₂) – универсальное сырье для получения синтетических моторных топлив и ценных химических продуктов, в частности, олефинов и одноатомных спиртов [1, 2]. В настоящее время наибольшее внимание синтез Фишера–Тропша привлекает как способ получения моторных топлив. Однако он также может найти применение для получения ценного нефтехимического сырья.

Направление превращения синтез-газа определяется как параметрами проведения процесса, так и составом катализатора и условиями его эксплуатации. Химический состав продуктов превращения синтез-газа на поверхности переходных металлов VIII группы определяется природой катализатора. В частности, на Fe- и Co-катализаторах образование углеводородной цепи происходит путем поликонденсации оксиметиленовых радикалов ($\cdot\text{СНОН}$), образующихся из CO и H₂ [1]. При этом обрыв цепи на кобальте

осуществляется путем элиминирования воды с участием водорода извне с образованием предельных углеводородов. На железе, обладающем меньшей склонностью к гидрированию, обрыв происходит путем элиминирования воды с участием внутримолекулярного водорода и образованием олефинов или путем присоединения водорода с образованием спиртов. То есть для получения олефинов и спиртов целесообразно использовать железные катализаторы.

Получение высших спиртов из синтез-газа считается, пожалуй, наиболее важным среди процессов получения ценных химических соединений из этого вида сырья. Эти оксигенаты могут быть использованы в качестве добавок к моторным топливам, снижающим выбросы NO_x, озона, CO и ароматических углеводородов (УВ). Синтез высших спиртов на модифицированных катализаторах Фишера–Тропша, содержащих Co, Fe или Ni, интенсивно изучают с конца 1970-х гг. [1–

3], что привело к определенному прогрессу в понимании природы этих каталитических реакций. Тем не менее, существующая технология получения спиртов еще не вышла за рамки опытных исследований, что связано, в основном, с низкой селективностью использованных катализаторов за проход: в большинстве случаев основным продуктом является метанол [1]. Разработка катализаторов с высокой активностью за проход, селективных в отношении высших спиртов, — одна из ключевых задач исследований и разработок в этой области. В этом плане определенный интерес представляют катализаторы, содержащие в качестве носителей углеродные материалы (нанотрубки, углеродные волокна) [1, 2]. В частности, установлено, что Co—Cu-катализаторы, содержащие 11% С в виде нанотрубок, позволяют получать жидкие продукты, содержащие до 40% оксигенатов, из которых 35% приходится на долю спиртов C₂—C₄ [1].

Железные катализаторы также могут быть использованы для синтеза жидких олефинов — ценного сырья для получения синтетических смазок и других нефтепродуктов. Промышленным способом является разработанный компанией Сасол процесс в псевдооживленном слое [1]. Однако срок службы катализаторов в реакторах этого типа не превышает двух месяцев, поэтому разработка эффективных контактов, позволяющих осуществлять эффективный синтез жидких олефинов, представляет большой интерес. Известно, что катализаторы Fe/C позволяют получать жидкие углеводородные продукты, содержащие до 40% олефинов [2].

Синтезировать катализатор с максимальной производительностью, селективностью и стабильностью только подбором химического состава невозможно. Научные основы приготовления катализаторов включают формирование оптимальной морфологии.

Морфология материала и, в частности, катализатора — суммарные характеристики, включающие размер, форму и пространственную организацию (агрегатную структуру). Поскольку первой стадией в механизме превращения синтез-газа является адсорбция CO и H₂ на поверхности катализатора, то большое влияние на протекание синтеза оказывает пористая структура катализатора, которая характеризуется главным образом радиусом пор (*r*), их объемом (*V*) и площадью поверхности (*S*). Изменения этих параметров во многом определяют разнообразие структур.

В настоящей работе изучены особенности катализаторов Fe/C, позволяющих получать из синтез-газа ценные химические продукты (спирты и олефины).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основы экспериментальных образцов катализатора синтеза жидких олефинов из синтез-газа был использован железный катализатор на углеродном носителе, содержащий 15% Fe₂O₃. Катализаторы Fe/УВ готовили методом совместной пропитки углеродного волокна (УВ) спиртовым раствором соли Fe(NO₃)₃ · 9H₂O и солей промотирующих металлов (К и Al).

В качестве объекта исследований катализаторов синтеза одноатомных жирных спиртов из синтез-газа были использованы углеродсодержащие композиционные катализаторы Fe—Co/C, полученные пиролизом крахмала с иммобилизованными на нем солями кобальта и железа в инертной атмосфере при 500°C.

Морфологию экспериментальных образцов катализаторов синтеза жидких олефинов и одноатомных спиртов изучали на электронно-ионном микроскопе JEOL JIB-4500. Микрофотографии образцов катализаторов были получены при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе зонда не более 30 нА. Поскольку катализаторы обладали ограниченной электропроводностью, образцы покрывали токоотводящим слоем платины на установке магнетронного напыления JFC-1600 в течение 30 с.

Для регистрации спектров EDX-излучения элементов, полученных методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), использовали детектор Oxford Instruments X-MAX N с активной площадью кристалла 20 мм² при ускоряющем напряжении 30 В. Расчет содержания элементов проводили с использованием внутренних калибровок детектора, содержание элементов приводили к 100%.

Методом низкотемпературной адсорбции азота были исследованы характеристики пористой структуры катализаторов синтеза жидких олефинов и одноатомных спиртов. Изотермы адсорбции/десорбции азота снимали с помощью прибора Micromeritics Gemini VII 2390t при 77 К. Перед измерениями образцы катализаторов дегазировали при 100°C в течение 4 ч.

Расчет удельной поверхности катализаторов проводили методом Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ) с использованием адсорбционных данных в диапазоне относительных давлений (*P/P*₀) = 0.04—0.20. Объем и диаметр пор определяли исходя из адсорбционной ветви изотерм с использованием модели Баррета—Джойнера—Халенда и Лэнгмюра. Удельный объем пор определяли, исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении *P/P*₀ = 0.95.

Каталитическую конверсию синтез-газа с применением экспериментальных образцов разработанных катализаторов осуществляли на проточ-

Таблица 1. Влияние промоторов на синтез жидких олефинов из СО и Н₂ в присутствии катализатора 15%Fe/УВ (30 атм, T – 280°С, СО : Н₂ = 1 : 1 (мол.), об. скорость 1000 ч⁻¹, 5 ч)

Содержание промоторов, мас. %	Показатели процесса				
	конверсия СО, %	выход жидких углеводородов, г/м ³	выход жидких олефинов, мас. %	выход газов, %	производительность катализатора по жидким продуктам, кг/кг Кт ч
–	73	57	43	46	1.5
K ₂ O – 0.5	82	75	43	35	3.2
K ₂ O – 1.0	98	110	45	28	4.6
K ₂ O – 1.5	97	104	45	28	4.2
K ₂ O – 1.0 + Al ₂ O ₃ – 0.6	93	117	53	24	4.9

ной по газу каталитической установке повышенного давления со стационарным слоем катализатора. Основные узлы установки: система для приготовления газа необходимого состава и его компримирования; система очистки газовой смеси от нежелательных примесей; устройство для измерения и регулирования скорости поступления исходного газа в реактор; реактор с двумя приемниками-сепараторами и барабанный счетчик газа (“газовые часы”).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Традиционными промоторами железных катализаторов синтеза олефинов из синтез-газа являются оксиды калия и алюминия [1]. Часто их используют совместно. В табл. 1 приведены данные по влиянию состава катализатора 15%Fe/УВ и, в частности, содержания промоторов на основные показатели синтеза жидких олефинов из СО и Н₂. Как и следовало ожидать, введение оксида калия привело к увеличению активности катализатора, которое выразилось в повышении конверсии СО и увеличении выхода жидких продуктов синтеза. Введение 0.5% K₂O приводило к росту конверсии оксида углерода более чем на 10%, а выхода жидких углеводородов – почти на 20 г/м³. Производительность катализатора при этом возросла в два раза и достигла 3.2 кг/кг Кт · ч.

Применение катализатора 15%Fe + 1% K₂O/УВ (с содержанием 1% K₂O) позволило еще больше улучшить основные показатели процесса: конверсия СО возросла до 98%, а выход жидких углеводородов составил 110 г/м³. Производительность катализатора по жидким углеводородам при этом возросла до 4.6 кг/кг Кт · ч. Дальнейшее увеличение содержания оксида калия в катализаторе приводило к ухудшению основных показателей процесса. При этом оксид калия практически не оказывал влияния на содержание олефинов в жидких продуктах синтеза. Введение оксида алюминия в катализатор 15%Fe + 1%K₂O/УВ привело к некоторому улучшению основных показателей синтеза жидких олефинов из СО и Н₂ – выход жидких углеводородов составил 117 г/м³. Производительность катализатора по жидким углеводородам при этом достигла 4.9 кг/кг Кт · ч. Доля олефинов в жидких продуктах синтеза повысилась до 53%. Следует отметить, что использованные железные катализаторы отличаются исключительно высокой удельной активностью, величина которой составляет 2.0–2.3 мкмоль СО/гFe ч. Традиционные катализаторы синтеза Фишера–Тропша имеют удельную активность на порядок меньшую, поскольку плотность носителя в них существенно выше.

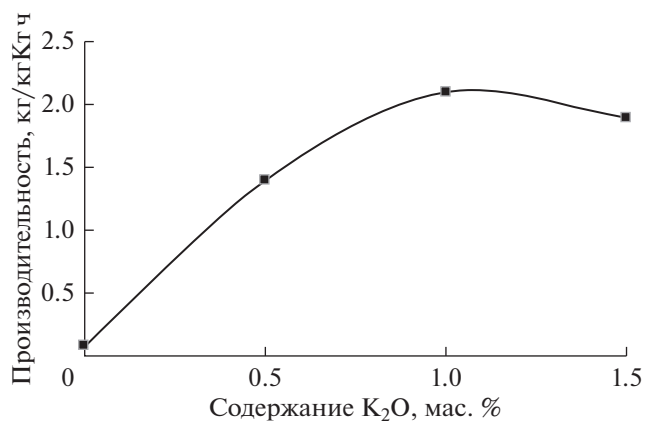


Рис. 1. Влияние содержания оксида калия на производительность катализатора 15%Fe/УВ по жидким олефинам.

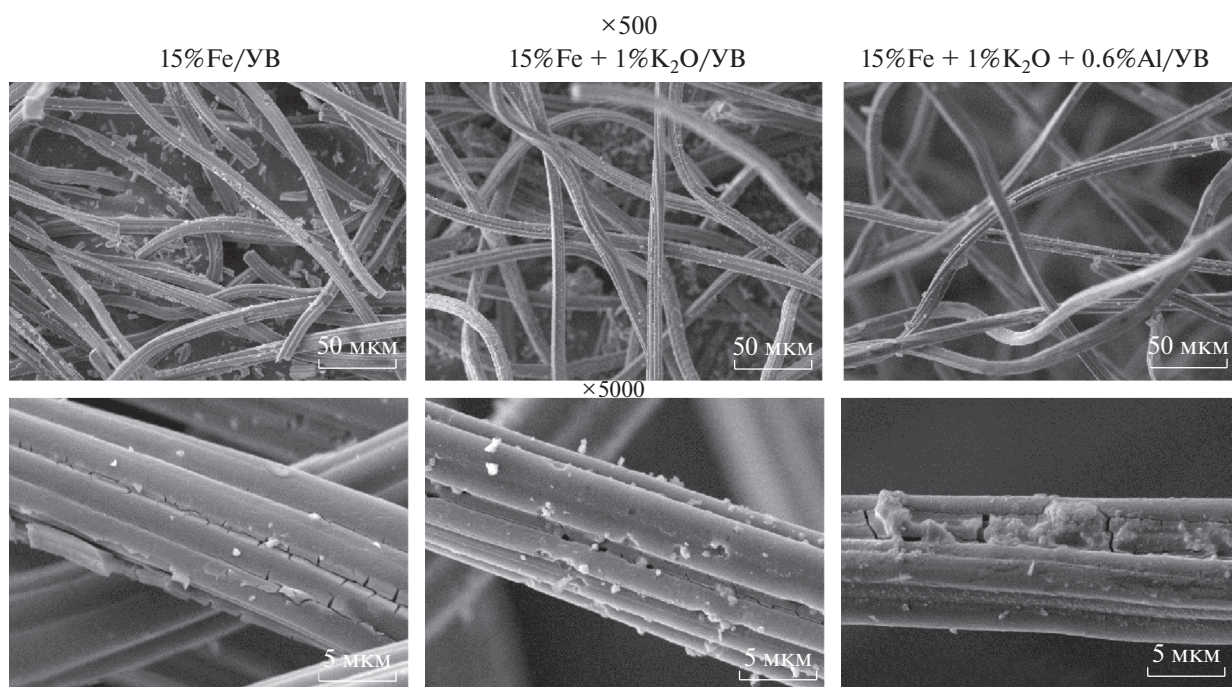


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов катализаторов синтеза жидких олефинов.

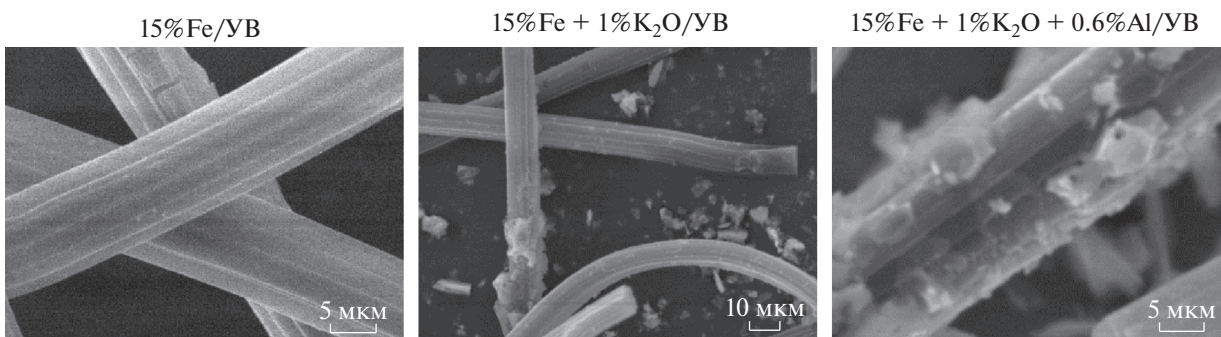


Рис. 3. Результаты EDX-картирования поверхности образцов катализатора синтеза жидких олефинов.

Таблица 2. Характеристики пористой структуры экспериментальных образцов катализаторов синтеза жидких олефинов

Образец	Площадь поверхности, м ² /г		Средний диаметр пор, Å
	по БЭТ	по Лэнгмюру	
15%Fe/УВ	0	0	23
15%Fe + 1%K ₂ O/УВ	1	1	54
15%Fe + 1%K ₂ O + 0.6%Al/УВ	4	6	34

Таблица 3. Влияние содержания кобальта в катализаторе 20%(Fe–Co)/C на синтез одноатомных спиртов из СО и Н₂ (30 атм, СО : Н₂ = 1 : 1 (мол.), об. скорость 1000 ч⁻¹, 5 ч)

Содержание Со, мас. %	Показатели процесса					
	T, °С	конверсия СО, %	выход жидких углеводородов, г/м ³	выход спиртов, г/м ³	выход газов, %	производительность катализатора по жидким продуктам, г/кг КТ · ч
–	280	77	46	26	61	280
7	300	76	84	54	35	619
10	300	91	107	86	15	841
13	300	99	44	50	57	596

На рис. 1 показано влияние содержания промотора К₂О на производительность железного катализатора по жидким олефинам. Видно, что наибольший эффект достигается на катализаторе 15%Fe + 1%K₂O/УВ, производительность которого составила 2.1 кг/кгКТ · ч.

Основными показателями качества полученных жидких олефинов являются их плотность и фракционный состав:

Плотность при 20°С, кг/м ³	690–712
Фракционный состав:	
–температура начала кипения, °С	30–35
–90% перегоняется при температуре, °С	115–118
–температура конца кипения, °С	120–121

Микрографии поверхности катализаторов синтеза жидких олефинов из синтез-газа при различном увеличении представлены на рис. 2. Видно, что морфологически образцы катализаторов на основе Fe/УВ представляют собой частицы, закрепленные на поверхности углеродного волокна.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), базирующейся на анализе энергии эмиссии рентгеновского спектра, было подтверждено, что на поверхности углеродных волокон находятся участки с повышенным содержанием железа. На рис. 3 представлены результаты картирования поверхности катализаторов синтеза жидких олефинов из синтез-газа с участками повышенного содержания железа. Следует отметить, что в образцах 15%Fe + 1%K₂O/УВ и

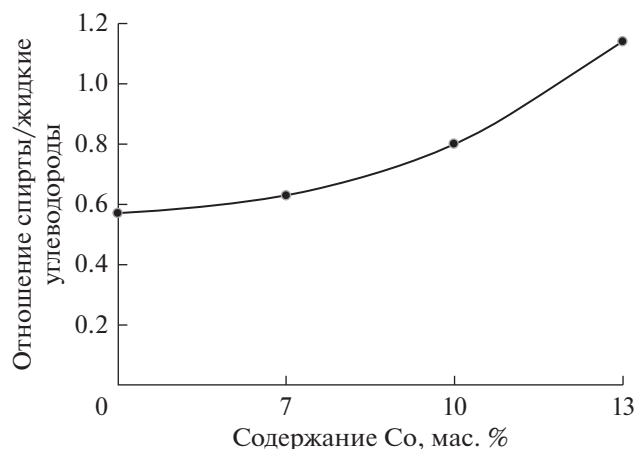


Рис. 4. Влияние состава катализатора 20%(Fe–Co)/C на отношение спирты/жидкие углеводороды в жидких продуктах синтеза.

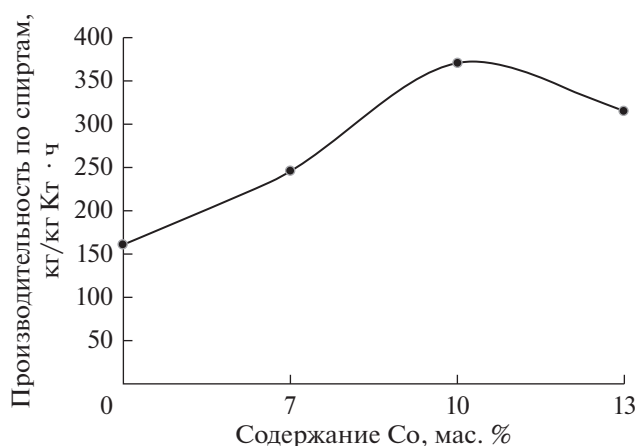


Рис. 5. Влияние состава катализатора 20%(Fe–Co)/C на производительность по спиртам.

15%Fe + 1%K₂O + 0.6%Al/УВ отмечено присутствие некоторого количества частиц, содержащих повышенное количество железа, не закрепленных на поверхности волокна. При этом скопления железа наблюдаются исключительно на поверхности углеродного волокна.

Данные (табл. 2), полученные при исследовании характеристик пористой структуры катализаторов на основе 15%Fe/УВ показывают, что введение промоторов изменяет характеристики пористой структуры, в частности, увеличивается площадь поверхности и средний диаметр пор катализатора.

Таким образом, морфологические исследования с применением электронной микроскопии показали, что катализатор Fe/УВ представляет собой частицы, закрепленные на поверхности УВ. В промотированных катализаторах 15%Fe + 1%K₂O/УВ и 15%Fe + 1%K₂O + 0.6%Al/УВ было отмечено присутствие некоторого количества частиц, не закрепленных на поверхности волокна. Установлено, что добавление промотора приводит к увеличению удельной поверхности катализатора и среднего диаметра пор, что обеспечивает улучшение показателей процесса по сравнению с катализатором без промоторов.

Экономика синтеза алифатических спиртов во многом определяется применяемым катализатором. Для этой цели в основном используют модифицированные катализаторы синтеза метанола или синтеза Фишера–Тропша [1]. Последние проявляют большую активность в образовании алифатических спиртов. Обычно модифицированную подвергают железные катализаторы, поскольку они проявляют большую склонность к образованию спиртов. В частности, показано, что углеродсодержащие железные катализаторы Fe/C позволяют получать из синтез-газа жидкие продукты, содержащие углеводороды и спирты с отношением (2–3) : 1 [1].

Нами установлено, что катализаторы Fe–Co/C отличаются высокой селективностью в отношении образования жирных одноатомных алифатических спиртов. Показано, что содержание кобальта в катализаторе 20%(Fe–Co)/C оказывает существенное влияние на синтез одноатомных спиртов из СО и Н₂ (табл. 3).

Так, монометаллический катализатор 20%Fe/C проявляет довольно высокую активность в синте-

Таблица 4. Характеристики пористой структуры экспериментальных образцов катализаторов 20%(Fe–Co)/C

Образец	Площадь поверхности по БЭТ, м ² /г	Площадь поверхности по Лэнгмюру, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г адс./дес.	Средний диаметр пор, Å адс./дес.
20%(Fe–Co)/C Co : Fe = 2 : 1	205	328	0.09/0.09	24/21
20%(Fe–Co)/C Co : Fe = 1 : 1	296	461	0.15/0.14	28/25
20%(Fe–Co)/C Co : Fe = 1 : 2	11	18	0.01/0.01	26/23

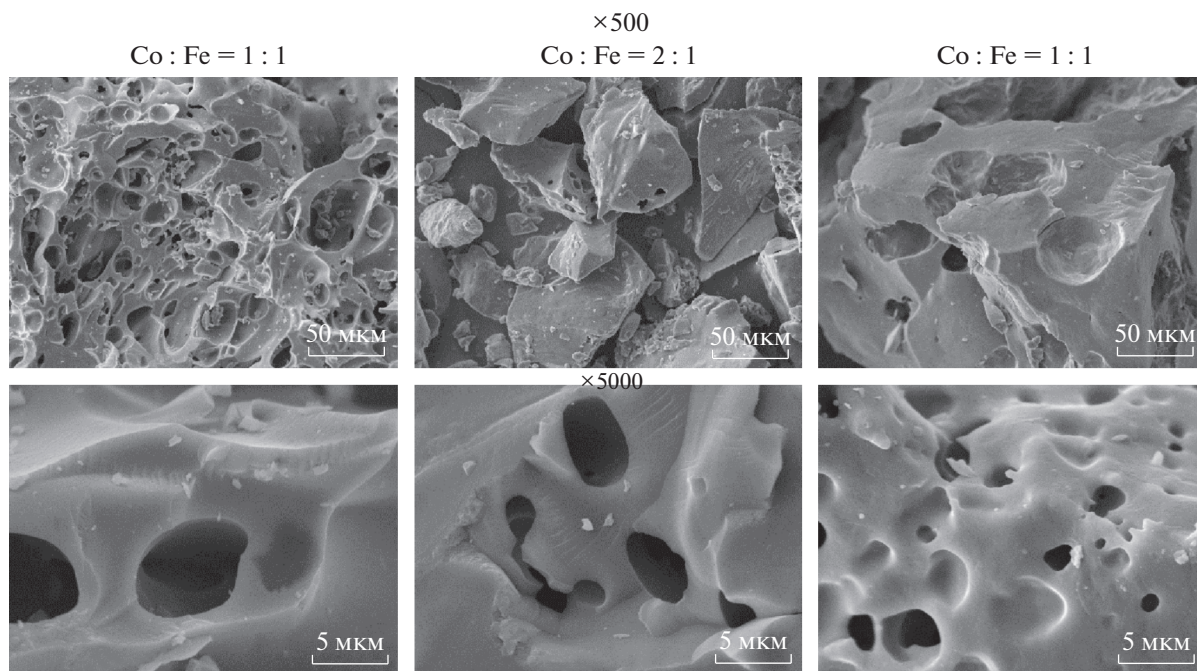


Рис. 6. Микрографии поверхности катализаторов 20%(Fe–Co)/C синтеза одноатомных спиртов.

зе жидких продуктов из CO и H₂: их общий выход при 280°C составляет 72 г/м³. При этом в жидких продуктах синтеза преобладают углеводороды: отношение спирты/жидкие углеводороды составляет 0,57 (рис. 4). Катализатор 20%Fe/C отличается довольно высоким газообразованием (61%).

Производительность катализатора по жидким продуктам составляет 280 г/кг Кт · ч, а по спиртам — 160 г/кг Кт ч. Экономическая оценка синтеза спиртов из CO и H₂ позволила выявить определенные требования к производительности каталитических систем: необходимо, чтобы этот показатель составлял как минимум 150–200 г/кг Кт · ч [16]. Таким образом, даже монометаллический катализатор 20%Fe/C является перспективным для коммерческого получения спиртов.

Использование для синтеза спиртов катализатора 20%(Fe–Co)/C, содержащего 7% Co (отношение Co : Fe = 1 : 2), практически не оказывало влияния на общую активность катализатора: конверсия CO практически не изменялась (табл. 3). Однако при этом общий выход жидких продуктов заметно вырос и составил 138 г/м³, а отношение спирты/жидкие углеводороды повысилось до 0,63 (рис. 4). Газообразование в системе заметно понизилось (селективность по газам снизилась вдвое). Производительность по жидким продуктам вдвое превысила аналогичный показатель монометаллического катализатора и составила 619 г/кг Кт · ч. Производительность катализатора по спиртам была равна почти 250 г/кг Кт · ч (рис. 5), что делает биметаллический катализатор весьма

привлекательным для использования в синтезе одноатомных спиртов.

Увеличение содержания кобальта в катализаторе 20%(Fe–Co)/C до 10% (Co : Fe = 1 : 1) привело к существенному повышению его активности, что выразилось в увеличении конверсии CO (практически до полной) и выхода жидких продуктов синтеза до 193 г/м³ (табл. 3). Отношение спирты/жидкие углеводороды повысилось до 0,63 (рис. 4), а выход целевых продуктов составил 86 г/м³. Газообразование в системе заметно понизилось (селективность по газам снизилась до 15%). Производительность катализатора по жидким продуктам при этом составила 841 г/кг Кт · ч, что вдвое выше требуемого показателя. Производительность катализатора по спиртам достигла 370 г/кг Кт · ч (рис. 5). Полученная величина значительно превышает значение этого показателя, необходимое для коммерциализации процесса.

Дальнейшее увеличение доли кобальта в катализаторе 20%(Fe–Co)/C представляется нецелесообразным, поскольку приводит к ухудшению почти всех показателей процесса, кроме конверсии CO и газообразования.

Основные характеристики полученной фракции одноатомных жирных спиртов C₆–C₉ представлены ниже:

Плотность при 20°C, кг/м ³	821–827
Фракционный состав:	
– температура начала кипения, °C	157–160

- 90% перегоняется при температуре, °С 206–210
- температура конца кипения, °С 212–215

На рис. 6 представлены микрографии поверхности образцов катализаторов синтеза одноатомных жирных спиртов из синтез-газа при различном увеличении. Можно видеть, что образцы представляют собой однородные аморфные материалы с макропористой структурой. Размеры макропор лежат в пределах от 1 до 5 мкм. Структура пор в основном закрытая.

Картирование поверхности катализатора 20%(Fe–Co)/C свидетельствует о том, что кобальт и железо на поверхности распределены равномерно, отдельных максимумов и минимумов локализации не наблюдается.

Также были исследованы характеристики пористой структуры катализаторов 20%(Fe–Co)/C с различным соотношением Co : Fe. Полученные данные (табл. 4) показывают, что это соотношение существенно влияет на площадь поверхности. Обращает на себя внимание резкое падение показателей пористой структуры при увеличении содержания железа.

Таким образом, при изучении синтеза одноатомных спиртов из синтез-газа установлено, что для катализатора 20%(Fe–Co)/C оптимальным является отношение Co : Fe = 1 : 1. Данный катализатор обладает значительно большей удельной поверхностью по сравнению с другими образцами, в результате чего обеспечиваются максимальные выход жидких продуктов (193 г/м³) и производительность по ним (841 г/кг Кт · ч). Катализатор отличается высокой селективностью (85%) в отношении образования одноатомных жирных алифатических спиртов.

Проведенные исследования показали, что разработанные катализаторы Fe/C могут быть использованы для конверсии синтез-газа в ценные химические продукты – жидкие олефины и одноатомные спирты. Направление протекания синтеза во многом определяется составом катализатора. Так, катализатор 15%Fe + 1%K₂O/УВ позволяет получать из СО и Н₂ жидкие углеводороды, содержащие 53% олефинов. Производительность этого катализатора составляет почти 5 кг/кгКт ч, что заметно выше производительности традиционных катализаторов синтеза Фишера–Тропша. Биметаллические катализаторы Fe–Co/C позволяют эффективно осуществлять синтез алифатических спиртов. Так, катализатор (10%Fe–10%Co)/C обеспечивает производительность по спиртам 370 г/кгКт ч, что позволяет считать его перспективным для коммерческого использования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работы проведены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (Уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI-57417X0138; Номер соглашения 14.574.21. 0138).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Горлов Евгений Григорьевич, д.т.н., ген. директор ООО “ИГИ-НТЦ”, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2859-9230>

Шумовский Александр Всеволодович, д.т.н., с.н.с., зам. ген. директора по науке ООО “ИГИ-НТЦ”, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9167-1226>

Ясьян Юрий Павлович, д.т.н., профессор, зав. кафедрой технологии нефти и газа ФГБОУ ВО “Кубанский государственный технологический университет”, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5644-5389>

Нисковская Марина Юрьевна, к.т.н., доцент, с.н.с. кафедры технологии нефти и газа ФГБОУ ВО “Кубанский государственный технологический университет”, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4474-9772>

Котелев Михаил Сергеевич, к.х.н., с.н.с. РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7843-8366>

Смирнова Екатерина Максимовна, инженер РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, кафедра физической и коллоидной химии, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5638-9105>

Ольгин Артем Александрович, директор ООО НПП “Ноупром”, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9907-4995>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химические вещества из угля / Под ред. Фальбе Ю. Пер. с нем. Под ред. Калечица И.В. М.: Химия, 1980. 616 с.
2. *Мещеряков Г.В., Комиссаров Ю.А.* // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 4. С. 72.
3. *Ланидус А.Л., Крылова А.Ю.* // Росс. хим. журнал. 2000. Т. 44. № 1. С. 43.
4. *Courty P., Durand D., Freund E., Sugier A.* // J. Mol. Catal. 1982. V. 17. P. 241.
5. *Razzaghi A., Hindermann J.P., Kiennemann A.* // Appl. Catal. 1984. V. 13. P. 1930.
6. *Hindermann J.P., Hutchings G.J., Kiennemann A.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 1993. V. 35. P. 1.
7. *Herman R.G.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1991. V. 64. P. 266.
8. *De Jong K.P., Geus J.W.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 2000. V. 42. P. 481.
9. *Serp P., Corrias M., Kalck P.* // Appl. Catal. A. 2003. V. 253. P. 337.

10. Zhang H.B., Dong X., Lin G.D., Liang X. L., Li H.Y. // Chem. Commun. 2005. P. 5094.
11. Staynberg A., Dry M. Fischer-Tropsch Technology. Elsevier. Amsterdam-Boston-London, 2004. 674 p.
12. Krylova A.Yu., Panin A.A., Lyadov A.S., Sagitov S.A., Kurkin V.I., Kryazhev Y.G. // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 5. P. 317.
<https://doi.org/10.1134/s0965544111050094>
13. Khadzhiev S.N., Lyadov A.S., Krylova M.V., Krylova A.Yu. // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 24.
<https://doi.org/10.1134/s0965544111010075>
14. Stiles A.B., Chen F., Harrison J.B., Hu X., Storm D.A., Yang H.X. // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 30. P. 811.
<https://doi.org/10.1021/ie00053a002>.
15. Khadzhiev S.N., Krylova A.Yu., Lyadov A.S., Kulikova M.V. // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 4. P. 240.
<https://doi.org/10.1134/s0965544112040032>
16. Gerber M.A., White J.F., Stevens D.J. Mixed Alcohol Synthesis Catalyst Screening. Report of PACIFIC NORTHWEST NATIONAL LABORATORY. DOE Contract DE-AC05-76RL01830. 2007. 54 p.