

Получение синтетических жидких топлив на гибридных катализаторах

С.И. Сулима

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск*

Аннотация: В статье рассмотрены особенности получения жидких синтетических моторных топлив из природного газа и другого углеродсодержащего сырья. Применение таких топлив при работе строительной и дорожной техники может способствовать снижению негативного воздействия на окружающую среду, особенно, в районах с повышенными требованиями к качеству атмосферного воздуха. Показано, что одним из эффективных способов получения синтетических топливных фракций является одnoreакторный синтез с применением бифункциональных катализаторов, позволяющих совместить процесс синтеза углеводородов и стадию гидропереработки, включающую процессы гидрокрекинга и гидроизомеризации.

Ключевые слова: синтетические моторные топлива, бифункциональные катализаторы, промоторы, одnoreакторный синтез.

Выбросы загрязняющих веществ во время эксплуатации двигателей внутреннего сгорания составляют значительную долю общего антропогенного загрязнения атмосферы. Особенно негативное воздействие происходит при работе в условиях плотной городской застройки, в непосредственной близости от объектов здравоохранения, культурного назначения, детских, образовательных и оздоровительных учреждений [1,2]. Объем потребляемого топлива транспортными средствами, в том числе, строительной и дорожной техникой возрастает с развитием строительного комплекса. В связи с требованиями нормативных документов (ГОСТ Р 54964—2012), необходимо добиваться минимизации воздействия на окружающую среду при строительстве и эксплуатации объектов, одним из направлений которой является применение машин и механизмов, работающих на электричестве или на экологическом топливе. Таким требованиям отвечают бензин и дизельное топливо, не содержащие соединений серы, азота, ароматических соединений, полученные по технологии GTL (gas-to-liquid), предполагающей переработку природных и

попутных нефтяных газов в синтез-газ (H_2+CO) с последующим преобразованием в жидкие углеводороды [3].

Основной стадией в этой технологии является каталитический синтез Фишера-Тропша (ФТ), в рамках которого происходит превращение синтез-газа в углеводороды (в основном, алканы и алкены с длиной углеродной цепи в диапазоне 1-100) с использованием гетерогенных катализаторов [4, 5]. Предпочтительными в этом процессе являются катализаторы на основе кобальта или железа [6-8], причем кобальтовые катализаторы более активны и стабильны в низкотемпературном синтезе высокомолекулярных парафинов и обладают более низкой стоимостью по сравнению с благородными металлами [9,10]. На активность и селективность нанесенных кобальтовых катализаторов существенное влияние оказывают свойства носителя. Как правило, пористые оксиды с большой удельной поверхностью и хорошо развитой пористостью (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , и т.д.) широко используются в качестве носителей для катализаторов синтеза ФТ на основе Co [11-13].

Производство синтетических топлив требует дополнительных процессов, таких как гидрокрекинг и гидроизомеризация, для последующей переработки и корректировки углеводородного состава, что в целом снижает экономическую эффективность классической технологии GTL. В этой связи представляется перспективным вариантом объединение синтеза и облагораживания продуктов ФТ в единую технологическую стадию [14, 15].

Процесс ФТ может быть модифицирован благодаря полифункциональным каталитическим системам, которые, помимо катализатора ФТ, содержат цеолиты. На поверхности цеолитов присутствуют кислотные центры, стимулирующие реакции гидрокрекинга, олигомеризации и изомеризации этих продуктов. Такие каталитические системы, часто называемые гибридными, позволяют совмещать в одном реакторе стадии

синтеза линейных углеводородов из CO и H₂ и стадии гидрокрекинга и изомеризации линейных углеводородов в разветвленные [16].

Синтез бифункциональных катализаторов можно осуществить путем пропитки и смешивания кобальт- и цеолитсодержащих компонентов. Ранее установлено, что для селективного высокоэффективного синтеза углеводородов C₅₊ предпочтительно использовать композитный катализатор, приготовленный путем смешивания кобальт–алюмо-силикагелевого компонента (Co-Al₂O₃/SiO₂), цеолита HZSM-5 и бемита, с последующим гранулированием смеси [17-19]. Добавка Al₂O₃ способствует стабилизации структуры активного компонента, сохраняя дисперсность металлического кобальта на оптимальном уровне в течение продолжительного времени [20, 21], однако при этом образуются трудновосстановимые соединения типа CoAl₂O₄ [22] или Co₂SiO₄ [23], которые неактивны в синтезе ФТ [24,25]. Снизить степень взаимодействия «металл–носитель» и повысить селективность в отношении образования целевого продукта [26] возможно за счет ввода промоторов – благородных металлов Pt, Re [27], Ru [28-30].

Композитный катализатор, содержащий металлический компонент Co-Al/SiO₂, и кислотный в виде цеолита ZSM-5, связанные между собой алюмооксидным компонентом, полученным в результате терморазложения бемита, описан в работе [31]. Каталитические свойства изучены в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при 2 МПа, ОСГ 1000 ч⁻¹, в диапазоне температур 230–250°C. Наибольшие значения производительности и селективности по углеводородам C₅₊ достигнуты при 250°C и составляют 130 кг/(м³·ч) и 72,5% соответственно. Низкотемпературные свойства синтетического ДТ соответствуют требованиям, предъявляемым к зимнему дизельному топливу.

Фракционный и групповой состав продуктов синтеза углеводородов в значительной степени зависят от компонентного состава гибридного

катализатора $\text{Co-Al/SiO}_2+\text{HZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$, в первую очередь от соотношения металлического и кислотного компонентов. Не менее важны и параметры применяемого цеолита: модуль (мольное соотношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$), кристалличность, содержание примесей. В работе [32] исследованы образцы отечественных промышленных цеолитов HZSM-5 разных марок на свойства бифункционального кобальтового катализатора в форме композитной смеси в процессе синтеза Фишера–Тропша. Для практической реализации каталитической технологии оптимальным оказался цеолит производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» с модулем цеолита, равным 40.

Качество жидких углеводородных фракций, получаемых на гибридных катализаторах, определяемое в первую очередь их составом, можно регулировать промотирующими добавками к применяемому катализатору. В работах [33, 34] изучены гибридные катализаторы, содержащие промотирующие добавки никеля и палладия. Нанесение палладия на цеолит путем ионообмена позволяет получить гибридный катализатор, обладающий высокой каталитической активностью в реакции синтеза Фишера–Тропша, а также повышенной стабильностью в длительной эксплуатации. Кроме того, катализатор отличается высокой эффективностью в процессах вторичных превращений (гидрокрекинга и гидроизомеризации), тем самым обеспечивая значительное увеличение выхода парафинов разветвленного строения бензиновой фракции. На состав продуктов и каталитические свойства катализатора, промотированного никелем, значительное влияние оказывает способ введения модифицирующей добавки. Установлено, что наибольшую каталитическую активность в синтезе углеводородов проявляет катализатор с содержанием никеля, введенного на поверхность цеолита HZSM-5 методом ионного обмена, этот же образец отличается максимальной гидрирующей способностью, которая позволяет почти на треть снизить содержание в

жидких продуктах ненасыщенных углеводородов, негативно влияющих на эксплуатационные свойства моторных топлив. Введение никеля совместно с кобальтом на поверхность силикатного носителя позволяет получить катализатор с наибольшей изомеризирующей способностью.

Использование гибридных бифункциональных катализаторов позволяет получать чистые моторные топлива и из других источников сырья, в частности – биомассы. В работе [35] представлены результаты исследований процесса газификации биомассы – отходов подсолнечной лузги с получением синтез-газа и последующей его переработкой в жидкие фракции углеводородов C_5-C_{10} и $C_{11}-C_{18}$, соответствующие фракциям бензина и дизельного топлива. Оптимальным для производства углеводородов моторных фракций, обеспечивающим отношение $H_2/CO = 2$ и минимальное содержание балластных компонентов в синтез-газе способом признана парокислородная газификация. Переработка полученного таким способом синтез-газа на гибридном бифункциональном катализаторе ($Co/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$) позволяет получить синтетическую нефть с содержанием до 60% углеводородов разветвленного строения.

Таким образом, синтез Фишера-Тропша позволяет не только получать экологически чистые моторные топлива, но и перерабатывать углеродсодержащие отходы (попутные нефтяные газы, биомасса, твердые коммунальные отходы). Применение синтетических жидких топлив для работы строительной и дорожной техники обеспечит снижение негативного воздействия на окружающую среду, особенно в районах с повышенными требованиями к качеству атмосферного воздуха. Одним из перспективных направлений производства синтетических моторных топлив является прямой однореакторный синтез углеводородов на бифункциональных гибридных катализаторах. Состав синтетической нефти можно регулировать с целью получения заданной фракции углеводородов путем изменения соотношения

металлического и кислотного компонентов, а также введения промотирующих добавок.

Литература

1. Графкина М.В., Нюнин Б.Н., Свиридова Е.Ю. Мероприятия по повышению экологической безопасности территорий в условиях плотной городской застройки // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2015. № 2. С. 212-216.
2. Ерошенко Я.Б., Самхарадзе К.К. Мониторинг загрязнения воздушного бассейна строительной техникой. // Инновации в науке. 2017. №8. С. 7-11.
3. Gupta P.K., Kumar V., Maity S. Renewable fuels from different carbonaceous feedstocks: a sustainable route through Fischer–Tropsch synthesis // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2021. V. 96. pp. 853-868.
4. Gavrilović L., Brandin J., Holmen A., Venvik H.J., Myrstad R., Blekkan E.A. Fischer-Tropsch synthesis—Investigation of the deactivation of a Co catalyst by exposure to aerosol particles of potassium salt // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 230. pp. 203-209.
5. Shiba N.C., Yao Y., Liu X., Hildebrandt D. Recent developments in catalyst pretreatment technologies for cobalt based Fisher–Tropsch synthesis // Reviews in Chemical Engineering. 2022. V. 38. pp. 503-538.
6. Семенцова А.В., Полякова М.С., Пятиконова В.В. Катализаторы синтеза углеводородов на основе цеолита ЦВМ // Инженерный вестник Дона. 2022. №8. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n8y2022/7861.
7. Ларина М.В., Чистякова Н.С., Пятиконова В.В., Полякова М.С., Семенцова А.В., Шилов М.А. Формирование активной поверхности осажденных кобальтовых катализаторов // Инженерный вестник Дона. 2021. №12. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n12y2021/7374.

8. Hong J., Chernavskii P.A., Khodakov A.Y., Chu W. Effect of promotion with ruthenium on the structure and catalytic performance of mesoporous silica (smaller and larger pore) supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts // *Catalysis Today*. 2009. V. 140. pp. 135-141.
 9. Gholami Z., Tišler Z., Rubáš V. Recent advances in Fischer-Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors // *Catalysis Reviews*. 2021. V. 63. pp. 512-595.
 10. Qi Z., Chen L., Zhang S., Su J., Somorjai G.A. A mini review of cobalt-based nanocatalyst in Fischer-Tropsch synthesis // *Applied Catalysis A: General*. 2020. V. 602. 117701.
 11. Yaghoobpour E., Zamani Y., Zarrinpashne S., Zamaniyan A. Fischer–Tropsch synthesis: effect of silica on hydrocarbon production over cobalt-based catalysts // *Chemical Papers*. 2019. V. 73. pp. 205–214.
 12. Borg Ø., Hammer N., Eri S., Lindvåg O.A., Myrstad R., Blekkan E.A., Rønning M., Rytter E., Holmen A. Fischer–Tropsch synthesis over un-promoted and Re-promoted γ -Al₂O₃ supported cobalt catalysts with different pore sizes // *Catalysis Today*. 2009. V. 142. pp. 70-77.
 13. Mehrbod M., Martinelli M., Martino A.G., Cronauer D.C., A. Kropf J., Marshall C.L., Jacobs G. Fischer-Tropsch synthesis: Direct cobalt nitrate reduction of promoted Co/TiO₂ catalysts // *Fuel*. 2019. V. 245. pp. 488-504.
 14. Adeleke A.A., Liu X., Lu X., Moyo M., Hildebrandt D. Cobalt hybrid catalysts in Fischer-Tropsch synthesis // *Reviews in Chemical Engineering*. 2020. V. 36. pp. 437-457.
 15. Sartipi S., van Dijk J.E., Gascon J., Kapteijn F. Toward bifunctional catalysts for the direct conversion of syngas to gasoline range hydrocarbons: H-ZSM-5 coated Co versus H-ZSM-5 supported Co // *Applied Catalysis A: General*. 2013. V. 456. pp. 11-22.
-

16. Park G., Ahn C., Park S., Lee Y., Kwak G., Kim S.K. Diffusion-dependent upgrading of hydrocarbons synthesized by Co/zeolite bifunctional Fischer–Tropsch catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2020. V. 607. 117840.
 17. Wang Z., Wang H., Yang C., Wang S., Gao P., Sun Y. Hierarchical ZSM-5 Supported CoMn Catalyst for the Production of Middle Distillate from Syngas // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2021. V. 60. pp. 5783–5791.
 18. Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P., Narochniy G.B., Soromotin V.N., Zubkov I.N., Papeta O.P., Svetogorov R.D., Mitchenko S.A. Preliminary evaluation of a commercially viable Co-based hybrid catalyst system in Fischer–Tropsch synthesis combined with hydroprocessing // *Catalysis Science and Technology*. 2020. V. 10. № 22. pp. 7613-7629.
 19. Yakovenko, R.E., Bakun, V.G., Sulima, S.I., Narochnyi G.B., Mitchenko S.A., Zubkov I.N., Savost'yanov A.P. Cobalt Supported and Polyfunctional Hybrid Catalysts for Selective Fischer–Tropsch Synthesis: A Review. *Catalysis in Industry*. 2023. V. 15. pp. 6–20.
 20. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Zubkov I.N., Sulima S.I., Soromotin V.N., Mitchenko S.A. Deactivation of a commercial Co–Al₂O₃/SiO₂ catalyst in Fischer–Tropsch synthesis under high-pressure and gas recycling conditions. *Petroleum Chemistry*. 2020. V. 60. № 1. pp. 81-91.
 21. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Zubkov I., Soromotin V.N., Mitchenko S.A., Eliseev O.L., Maslakov K.I., Kozakov A.T., Nicolskii A.V. Deactivation of Co–Al₂O₃/SiO₂ Fischer–Tropsch synthesis catalyst in industrially relevant conditions // *Catalysis Letters*. 2020. V. 150. pp. 1932-1941.
 22. Zhong M., Guo Y., Wang J., Chen C., Ma Z., Jia L., Hou B., Li D. Facile preparation of highly thermal conductive ZnAl₂O₄@Al composites as efficient supports for cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis // *Fuel*. 2019. V. 253. pp. 1499-1511.
-

23. Jacobs G., Das T.K., Zhang Y., Li J., Racoillet G., Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2002. V. 233. pp. 263-281.
 24. Amirov N., Vakhshouri A.R. Statistical Product Selectivity Modeling and Optimization for γ -Al₂O₃-Supported Cobalt Catalysts-Based Fischer–Tropsch Synthesis // *Catalysis Letters*. 2021. V. 151. pp. 3273–3286.
 25. Borg Ø., Eri S., Blekkan E.A., Storsæter S., Wigum H., Rytter E., Holmen A. Fischer–Tropsch synthesis over γ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables // *Journal of Catalysis*. 2007. V. 248. № 1. pp. 89-100.
 26. Zhong M., Yang P., Hou B., Xia M., Wang J. Tuning the catalytic performance of Fischer-Tropsch synthesis by regulating the Al₂O₃-layer over Co/Al₂O₃/Al catalysts // *Fuel*. 2022. V. 314. 122136.
 27. Yakovenko, R.E., Zubkov, I.N., Narochniy, G.B., Papeta O.P., Denisov O.D., Savost'yanov A.P. Effect of Re and Al₂O₃ Promotion on the Working Stability of Cobalt Catalysts for the Fischer–Tropsch Synthesis // *Kinetics and Catalysis*. 2020. V. 61. pp. 310–317.
 28. Park J.Y., Lee Y.J., Karandikar P.R., Jun K.W., Bae J.W., Ha K.S. Ru promoted cobalt catalyst on γ -Al₂O₃ support: Influence of pre-synthesized nanoparticles on Fischer–Tropsch reaction // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011. V. 344. № 1–2. pp. 153-160.
 29. Shiba N.C., Liu X., Mao H., Qian X., Hildebrandt D., Yao Y. Effect of Ru-promotion on the catalytic performance of a cobalt-based Fischer-Tropsch catalyst activated in syngas or H₂ // *Fuel*. 2022. V. 320. P. 123939.
 30. Guo S., Ma Z., Wang J., Hou B., Jia L., Wang B., Li D. Effect of Ba on the catalytic performance of Co-Ru/Al₂O₃ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis // *Fuel*. 2021. V. 292. P. 120398.
 31. Savost'yanov, A.P., Narochnyi, G.B., Yakovenko, R.E., Saliev, A. N., Sulima, S. I., Zubkov I. N., Nekroenko S. V., Mitchenko S. A. Synthesis of Low-Pour-
-

- Point Diesel Fuel in the Presence of a Composite Cobalt-Containing Catalyst // Petroleum Chemistry. 2017. V. 57. pp. 1186–1189.
32. Yakovenko, R.E., Zubkov, I.N., Bakun, V.G., Agliullin M. R., Saliev A. N., Savost'yanov A. P. Bifunctional Cobalt Catalyst for the Synthesis of Waxy Diesel Fuel by the Fischer–Tropsch Method: From Development to Commercialization. Part 1: Selection of the Industrial Sample of the Zeolite Component HZSM-5 // Catalysis in Industry. 2021. V.13. pp. 230–238.
33. Yakovenko R.E., Zubkov I.N., Bakun V.G., Savost'yanov A.P. Combined synthesis and hydroprocessing of hydrocarbons over Co/SiO₂ + ZSM-5 + Al₂O₃ catalysts promoted by nickel // Petroleum Chemistry. 2021. V. 61. № 4. pp. 516-526.
34. Yakovenko, R.E., Zubkov, I.N., Savost'yanov, A.P. Soromotin V. N., Krasnyakova T. V., Papeta O. P., Mitchenko S. A. Hybrid Catalyst for the Selective Synthesis of Fuel Range Hydrocarbons by the Fischer–Tropsch Method // Kinetics and Catalysis. 2021. V. 62. pp. 172–180.
35. Il'in, V.B., Narochnyi, G.B., Zubenko, A.F., Savost'yanov, A.P., Yakovenko, R.E. Production of Motor-Fuel Hydrocarbon Fractions from Sunflower Husk Biomass // Solid Fuel Chemistry. 2021. V. 55. pp. 54–61.

References

1. Grafkina M.V., Nyunin B.N., Sviridova Ye.Yu. Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova. 2015. № 2. pp. 212-216.
 2. Eroshenko Ya.B., Samkharadze K.K. Innovatsii v nauke. 2017, № 8. pp. 7-11.
 3. Gupta P.K., Kumar V., Maity S. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2021. V. 96. pp. 853-868.
 4. Gavrilović L., Brandin J., Holmen A., Venvik H.J., Myrstad R., Blekkan E.A. Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 230. pp. 203-209.
-

5. Shiba N.C., Yao Y., Liu X., Hildebrandt D. Reviews in Chemical Engineering. 2022. V. 38. № 5. pp. 503-538.
 6. Sementsova A.V., Polyakova M.S., Pyatikonova V.V. Inzhenernyj vestnik Dona. 2022. №8. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n8y2022/7861.
 7. Larina M.V., Chistyakova N.S., Pyatikonova V.V., Polyakova M.S., Sementsova A.V., Shilov M.A. Inzhenernyj vestnik Dona. 2021. №12. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n12y2021/7374.
 8. Hong J., Chernavskii P.A., Khodakov A.Y., Chu W. Catalysis Today. 2009. V. 140. pp. 135-141.
 9. Gholami Z., Tišler Z., Rubáš V. Catalysis Reviews. 2021. V. 63. pp. 512-595.
 10. Qi Z., Chen L., Zhang S., Su J., Somorjai G.A. Applied Catalysis A: General. 2020. V. 602. 117701.
 11. Yaghoobpour E., Zamani Y., Zarrinpashne S., Zamaniyan A. Chemical Papers. 2019. V. 73. pp. 205–214.
 12. Borg Ø., Hammer N., Eri S. Catalysis Today. 2009. V. 142. pp. 70-77.
 13. Mehrbod M., Martinelli M., Martino A.G., Cronauer D.C., A. Kropf J., Marshall C.L., Jacobs G. Fuel. 2019. V. 245. pp. 488-504.
 14. Adeleke A.A., Liu X., Lu X., Moyo M., Hildebrandt D. Reviews in Chemical Engineering. 2020. V. 36. pp. 437-457.
 15. Sartipi S., van Dijk J.E., Gascon J., Kapteijn F. Applied Catalysis A: General. 2013. V. 456. pp. 11-22.
 16. Park G., Ahn C., Park S., Lee Y., Kwak G., Kim S.K. Applied Catalysis A: General. 2020. V. 607. 117840.
 17. Wang Z., Wang H., Yang C., Wang S., Gao P., Sun Y. Industrial and Engineering Chemistry Research. 2021. V. 60. pp. 5783–5791.
 18. Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P., Narochniy G.B., Soromotin V.N., Zubkov I.N., Papeta O.P., Svetogorov R.D., Mitchenko S.A. Catalysis Science and Technology. 2020. V. 10. pp. 7613-7629.
-

19. Yakovenko, R.E., Bakun, V.G., Sulima, S.I., Narochniy G.B., Mitchenko S.A., Zubkov I.N., Savost'yanov A.P. *Catalysis in Industry*. 2023. V. 15. pp. 6–20.
 20. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Zubkov I.N., Sulima S.I., Soromotin V.N., Mitchenko S.A. *Petroleum Chemistry*. 2020. V. 60. pp. 81-91.
 21. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Zubkov I., Soromotin V.N., Mitchenko S.A., Eliseev O.L., Maslakov K.I., Kozakov A.T., Nicolskii A.V. *Catalysis Letters*. 2020. V. 150. pp. 1932-1941.
 22. Zhong M., Guo Y., Wang J., Chen C., Ma Z., Jia L., Hou B., Li D. *Fuel*. 2019. V. 253. pp. 1499-1511.
 23. Jacobs G., Das T.K., Zhang Y., Li J., Racoillet G., Davis B.H. *Applied Catalysis A: General*. 2002. V. 233. pp. 263-281.
 24. Amirov N., Vakhshouri A.R. *Catalysis Letters*. 2021. V. 151. pp. 3273–3286.
 25. Borg Ø., Eri S., Blekkan E.A., Storsæter S., Wigum H., Rytter E., Holmen A. *Journal of Catalysis*. 2007. V. 248. pp. 89-100.
 26. Zhong M., Yang P., Hou B., Xia M., Wang J. *Fuel*. 2022. V. 314. 122136.
 27. Yakovenko, R.E., Zubkov, I.N., Narochniy, G.B., Papeta O.P., Denisov O.D., Savost'yanov A.P. *Kinetics and Catalysis*. 2020. V. 61. pp. 310–317.
 28. Park J.Y., Lee Y.J., Karandikar P.R., Jun K.W., Bae J.W., Ha K.S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011. V. 344. № 1–2. pp. 153-160.
 29. Shiba N.C., Liu X., Mao H., Qian X., Hildebrandt D., Yao Y. *Fuel*. 2022. V. 320.123939.
 30. Guo S., Ma Z., Wang J., Hou B., Jia L., Wang B., Li D. *Fuel*. 2021. V. 292. 120398.
 31. Savost'yanov, A.P., Narochniy, G.B., Yakovenko, R.E., Saliev, A. N., Sulima, S. I., Zubkov I. N., Nekroenko S. V., Mitchenko S. A. *Petroleum Chemistry*. 2017. V. 57. pp. 1186–1189.
-



32. Yakovenko, R.E., Zubkov, I.N., Bakun, V.G., Agliullin M. R., Saliev A. N., Savost'yanov A. P. Catalysis in Industry. 2021. V.13. pp. 230–238.
33. Yakovenko R.E., Zubkov I.N., Bakun V.G., Savost'yanov A.P. Petroleum Chemistry. 2021. T. 61. № 4. pp. 516-526.
34. Yakovenko, R.E., Zubkov, I.N., Savost'yanov, A.P. Soromotin V. N., Krasnyakova T. V., Papeta O. P., Mitchenko S. A. Kinetics and Catalysis. 2021. V. 62. pp. 172–180.
35. Il'in, V.B., Narochnyi, G.B., Zubenko, A.F., Savost'yanov, A.P., Yakovenko, R.E. Solid Fuel Chemistry. 2021. V. 55. pp. 54–61.