

УДК 542.973:943.7:547.211.212.213

**Н.Я. Усачев, В.В. Харламов, А.В. Казаков, Е.П. Беланова**

*Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им.  
Н.Д.Зелинского РАН, Россия. 119991, Москва, Ленинский проспект 47,  
Факс: 7 (499) 135-5328, E-mail: [ny@ioc.ac.ru](mailto:ny@ioc.ac.ru)*

## **НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ОКСИДНОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ – КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО И ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА (ПНГ) В ЦЕННЫЕ ПРОДУКТЫ**

*Получена 23 сентября 2010 года  
Опубликована 9 ноября 2010 года*

02.00.15 – Кинетика и катализ

В Институте органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, (ИОХ РАН) для процесса получения синтез-газа из попутного нефтяного газа (ПНГ) разработаны эффективные оксидные катализаторы, содержащие до 20 мас. % активного кислорода. Восстановленные системы полностью регенерируются при последующей обработке воздухом. Структурные свойства этих систем были изучены РФА-методом. Было установлено, что размер частиц металлов и их оксидов не превышает 35 нм, что является необходимым условием для достижения обратимости окислительно-восстановительных переходов. Процессы регенерации восстановленных систем, не содержащих и содержащих кокс, изучены методом ТГ-ДТА в атмосфере воздуха. Показано, что эффективными окислителями являются также диоксид углерода и пары воды. Использование разработанных систем открывает новый путь одновременной переработки углеводородов ПНГ в синтез-газ. При этом резко снижаются энергозатраты, отпадает необходимость дорогостоящего выделения кислорода из воздуха, исключается образование взрывоопасных смесей.

**Ключевые слова:** Природный газ, попутный нефтяной газ, селективное окисление, синтез-газ, РФА-анализ, наноструктурированные оксиднометаллические катализаторы, активный решеточный кислород, обратимость окислительно-восстановительных переходов, регенерация катализаторов, метод ТГ-ДТА.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Одна из серьезнейших национальных проблем – это сжигание огромных количеств попутного нефтяного газа (ПНГ) (до 50 млрд. м<sup>3</sup>/год) в местах нефтедобычи, что приводит к большим экономическим потерям и создает угрозу для окружающей среды. Для решения этой проблемы предлагается создание инфраструктуры для отбора ПНГ, его

транспортировки, очистки, сепарации и закачки в магистральные трубопроводы, что потребует колоссальных инвестиций. Другой путь – это переработка ПНГ в моторные топлива, метанол и другие ценные продукты непосредственно на нефтепромыслах. Однако отсутствие приемлемых технологий является препятствием для химической утилизации всех компонентов ПНГ.

### Слова руководителей РФ о ПНГ



**В.В.Путин:** «По самым минимальным оценкам, у нас каждый год сжигается более **20 миллиардов** попутного газа. **Такое расточительство недопустимо!** Меры, которые необходимо предпринять, хорошо известны и уже доказали свою эффективность во многих странах мира: это введение системы учета, **увеличение экологических штрафов, ужесточение лицензионных требований** недропользователям. Нужно создать такие условия, когда выгодно будет работать в этом направлении. **Сегодня выгодно сжигать**, а перерабатывать – невыгодно, вот и сжигают.»

(Москва, Кремль Совещание по вопросу развития нефтегазовой отрасли 6 августа 2007 года,

<http://archive.kremlin.ru/text/appears/2007/08/139956.shtml>)



**Д.А. Медведев:** «**Вопиющим фактом** или примером неэффективного использования энергоресурсов **остаётся сжигание попутного газа.** Загрязняется и окружающая среда, и **десятки миллиардов рублей превращаются в дым.** Правительство ещё раз

недавно обратилось к этой теме и обещало **покончить с этим безобразием**. Действовать нужно решительно и быстро, и никаких отговорок от добывающих компаний не принимать. Эта тема, кстати, весьма популярна. На проблему **"разбазаривания" попутного газа** меня просил обратить внимание во время встречи, которую я проводил с Советом Федерации, Николай Иванович Рыжков.»

(Послание Федеральному Собранию Российской Федерации 12 ноября 2009 года, Москва, Большой Кремлёвский дворец, <http://www.kremlin.ru/transcripts/5979>).



**С.М.Миронов: Процесс утилизации попутного нефтяного газа необходимо сделать экономически выгодным... Мы слабо задействуем потенциал отечественных инновационных разработок.** Для их успешного

развития и применения необходим спрос на новые процессы со стороны бизнеса. К сожалению, интерес российских компаний к технологиям переработки попутного газа очень низок. Полагаю, что в этой ситуации **законодательство должно создать необходимые условия и стимулы.**

(из доклада, сделанного 10 февраля 2010 г. на выездном заседании Научно-экспертного совета при Председателе Совета Федерации Федерального Собрания Российской Федерации С.М.Миронове по теме: «Инновационные технологии переработки и использования попутных нефтяных газов» в Российском государственном университете нефти и газа им. И.М. Губкина. Газохимия. 2010. № 1. С. 42-43).

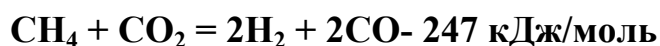
Как следует из приведенных цитат, утилизация попутного нефтяного газа является одной из приоритетных задач, стоящей перед нефтегазовым

комплексом России. Несбалансированность добычи нефти и переработки ПНГ привели к тому, что объем газообразных углеводородов, ежегодно сжигаемых на факельных установках, превышает 20 млрд. м<sup>3</sup>, а по данным спутникового мониторинга США достигает 50 млрд. м<sup>3</sup>. Создавшаяся ситуация – это огромные экономические потери и серьезная угроза для окружающей среды. Одно из решений этой национальной проблемы предусматривает создание инфраструктуры для отбора ПНГ, его транспортировки, очистки, сепарации и закачки в магистральные трубопроводы, что потребует колоссальных инвестиций. Другой путь – это переработка ПНГ в моторные топлива, метанол и другие ценные продукты непосредственно на нефтепромыслах [1]. Однако отсутствие приемлемых технологий является препятствием для химической утилизации всех компонентов ПНГ.

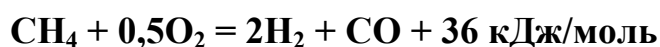
В связи с этим следует отметить, что сейчас существует три завода, производящие синтетическое топливо из природного газа (метана), построенные компаниями Shell (Малайзия), Mossgas (Южная Африка) и Qatar Petroleum (Катар). Эти заводы имеют очень высокую мощность (1,1 – 1,5 млн т в год), что является необходимым условием для достижения рентабельности таких производств при сегодняшнем соотношении цен на нефть и газ. Для сырьевого обеспечения таких гигантов необходимы месторождения с доказанными запасами природного газа в сотни миллиардов кубометров [2].

Основные затраты (до 70%) при производстве синтетического топлива приходится на конверсию метана в синтез-газ (H<sub>2</sub>+CO), из которого затем получают целевые продукты. Столь высокая стоимость синтез-газа определяется очень неблагоприятной энергетикой паровой или углекислотной конверсии метана:





В случае окислительного получения синтез-газа



требуются значительные энергозатраты на выделение кислорода из воздуха [3]. К тому же из-за взрывоопасности кислород-метановых смесей при реализации таких технологий необходимо соблюдение особых мер предосторожности. Использование воздуха в качестве окислителя неприемлемо из-за разбавления синтез-газа азотом (на ~40 об. %), что резко снижает производительность оборудования при конверсии забаластированных смесей ( $2\text{H}_2 + \text{CO} + 2.5\text{N}_2$ ).

Радикальным решением этих проблем могло бы стать окислительное получение синтез-газа в реакторе, стенки которого представляют собой кислородпроводящие мембраны (рис. 1). Масштабные исследования, направленные на создание таких мембран, были проведены в США в конце XX столетия. Исследования велись двумя альянсами ведущих мировых компаний (Amoco, BP Chemicals, Praxair, Sasol, Statoil, Air Products and Chemicals, ARCO, Cheramatec, Chevron) и Аргонской Национальной Лабораторией (Argonne National Lab.) при финансовой поддержке правительства США. В частности, была показана перспективность материала *Sr-Fe-Co-O*, обладающего электронной и ионной проводимостью. Мембранный трубчатый реактор был изготовлен методом пластической экструзии и испытан при 900°C в течение 1000 ч.

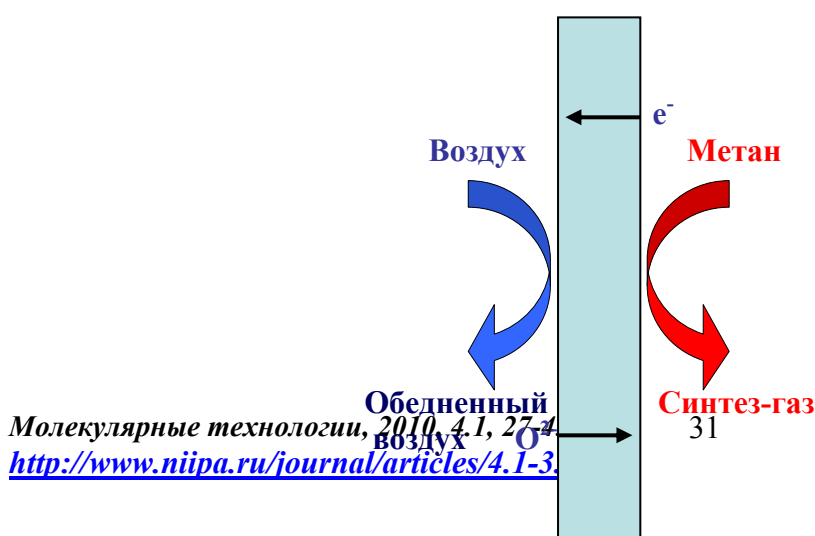


Рис. 1. Схема мембранного реактора для окислительной конверсии метана в синтез-газ.

Высокая проводимость кислорода через стенки реактора, в который подавали метан, обеспечивала 98%-ную конверсию  $\text{CH}_4$  при 90%-ной селективности по  $\text{CO}$ . В последние годы было показано, что подвижность решеточного кислорода, которая определяет производительность мембран, может быть в значительной степени повышена в наноструктурированных образцах оксида церия + оксиды других редкоземельных элементов, модифицированных платиной или палладием.

Однако, несмотря на большие усилия, направленные на создание мембранных реакторов (стоимость исследований составила около \$100 млн.), остались нерешенными очень серьезные проблемы, препятствующие коммерциализации этого способа получения синтез-газа. Они связаны с механической прочностью мембран, которая снижается из-за высокого градиента концентрации ионов  $\text{O}^{2-}$  между стенками реактора, одна из которых контактирует с воздухом, а другая находится в восстановительной среде. Разрушение мембранного реактора может произойти и при герметичном соединении его с металлическими деталями установки, поскольку коэффициенты расширения металла и керамики сильно различаются [4-5].

Настоящее исследование направлено на создание наноструктурированных оксидометаллических систем (ОМС) с высоким содержанием решеточного кислорода (до 20 мас. %), который способен окислять углеводороды в синтез-газ:  $\text{CH}_4 + \text{MeO}_{x+1} = 2\text{H}_2 + \text{CO} + \text{MeO}_x$ . Необходимым свойством ОМС является возможность регенерации восстановленных систем:  $\text{MeO}_x + 0,5\text{O}_2$  (воздух) =  $\text{MeO}_{x+1}$  + азот. Использование ОМС дает целый ряд преимуществ (получение

концентрированного синтез-газа, резкое снижение энергозатрат, исключение образования взрывоопасных смесей, переработка ПНГ без его предварительного разделения и др.), что позволит утилизировать ПНГ непосредственно на нефтепромыслах.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### *Методы приготовления катализаторов*

Системы различного состава были приготовлены методом соосаждения гидроксидов металлов из соответствующих солей с использованием водного раствора аммиака. После частичного обезвоживания образовавшихся гидроксидов металлов их подвергали прокаливанию при 800°C в течение двух часов в атмосфере воздуха.

### *Импульсная методика окисления углеводородов и регенерации катализаторов*

Опыты проводили в импульсном микрореакторе (кварцевая трубка с внутренним диаметром 3 мм), соединенном с хроматографом. Газ-носитель (аргон) последовательно проходил через реактор, хроматографическую колонку (3 мм х 50 см, молекулярные сита 5А) и детектор по теплопроводности. Углеводороды (размер импульса 0,28-1,0 мл), содержащие 5-7 об.% азота в качестве внутреннего стандарта, подавали в реактор с помощью 6-ходового крана. Время контакта варьировали в пределах 0,08-3,0 с путем изменения скорости газа-носителя (от 20 до 200 мл/мин). Продукты реакции анализировали при программированном повышении температуры (50 °С/мин) от 30 до 200 °С. Восстановленные катализаторы регенерировали импульсами воздуха (2 мл).

### *Рентгенофазовый анализ*

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (излучение  $\text{CuK}_{\alpha}$ , никелевый фильтр) со скоростью сканирования 1 град./мин в диапазоне углов  $2\theta$  (5-75°). Рентгенографические данные

получены обработкой спектров методом Ритвельда с использованием программы RIETAN-2000.

### *Термический анализ*

Термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) был выполнен на приборе “Derivatograph-C” (MOM) в алундовых тиглях при программированном нагреве (10 °С/мин) в атмосфере воздуха. Навеска образца составляла 10-25 мг. В качестве эталона использовали  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Следует отметить, что современные технологии получения синтез-газа предназначены главным образом для переработки метана. Как видно из таблицы 1, ПНГ различных месторождений содержат наряду с метаном значительные количества этана и пропана (до 40 мас. %), а содержание фракции C<sub>4-5</sub> достигает 20 мас. %. Использование в качестве сырья таких углеводородных смесей сильно затруднено из-за повышения их реакционной способности с ростом молекулярной массы (табл. 2). В жестких условиях, которые необходимы для глубокой конверсии метана в синтез-газ, другие углеводороды подвергаются расщеплению с образованием углерода, который дезактивирует катализатор.

Рассмотренные обстоятельства позволяют сформулировать **основные требования к процессам рентабельной переработки ПНГ непосредственно на нефтепромыслах:**

- а) использование установок малой и средней мощности;
- б) низкое потребление энергии;
- в) применение катализаторов, обладающих высокой стабильностью в условиях конверсии смесей углеводородов.

В результате многолетних исследований в области превращений метана и других легких углеводородов в синтез-газ, проводимых в



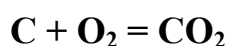
Лаборатории катализа на редких и рассеянных элементах (ИОХ РАН, г. Москва), были созданы наноструктурированные оксиднометаллические системы [6]. Изучение их состояния методом РФА показало, что эти системы образованы частицами, размер которых не превышает 35 нм (рис. 2). Это является необходимым условием достижения обратимости окислительно-восстановительных переходов. Данные термического анализа (скорость разогрева образца 10 °С/мин) восстановительной оксиднометаллической системы, не содержащей кокса (рис.3а), показывают, что полное окисление металлической фазы протекает при температуре до 500 °С.

Другая важная особенность оксиднометаллических систем заключается в том, что они содержат до 20 мас. % решеточного кислорода, который способен окислять углеводороды в синтез-газ:

8



Последующая обработка воздухом полностью регенерирует восстановленную систему, т.е. не только повышает содержание активного кислорода до исходного уровня, но и удаляет образовавшийся углерод:



Общий тепловой баланс такого процесса получения синтез-газа является положительным.

По данным ТГ-ДТА (рис.3б), присутствие кокса изменяет характер потери массы и термических эффектов. В выбранных условиях анализа (атмосфера воздуха) наблюдается удаление всех коксовых отложений и регенерация системы. Нами также установлено, аналогичные процессы протекают и под действием паров воды или диоксида углерода. Эти данные имеют принципиальное значение, поскольку демонстрируют возможность

переработки тяжелых нефтяных остатков, что существенно увеличит глубину переработки нефти.

В таблице 3 представлены результаты, полученные при окислительной конверсии метана на оксиднометаллической системе при различных временах контакта ( $\tau$ ). Видно, что при  $\tau = 3$  с конверсия метана и активного кислорода достигает ~95%, а содержание водорода и монооксида углерода в продуктах реакции составляет 64 и 32% соответственно. Важно, что в выбранных условиях конверсия метана в кокс составляет лишь 1,5%.

О различной реакционной способности углеводородов  $C_{1-3}$  можно судить по данным, полученным при их контакте с оксиднометаллической системой в импульсном микрореакторе (табл. 4). При переходе от  $CH_4$  к  $C_2H_6$  и  $C_3H_8$  селективность ( $S$ ) образования  $CO$  снижается с 39 до 25% при одновременном росте коксообразования. Значение  $S(C)$  возрастает от 43 до 50%, в результате чего количество кокса увеличивается в два раза (от 4,5 до ~10%). В продуктах превращения этана и пропана присутствует метан ( $S = 3,6-4,3\%$ ), образующийся в результате крекинга этих углеводородов. На восстановленной системе в ряде случаев протекает дегидрирование с образованием этилена.

Проведённое исследование показало, что разработанный метод конверсии ПНГ в синтез-газ имеет следующие преимущества: а) резкое снижение энергозатрат; б) использование воздуха в качестве окислителя (а не чистого кислорода) без разбавления азотом получаемых смесей ( $H_2+CO$ ); в) исключение образования взрывоопасных смесей углеводороды-кислород; г) предотвращение дезактивации катализатора в результате удаления кокса на стадии регенерации; д) возможность одновременной переработки всех компонентов ПНГ без их предварительного выделения; е) получение значительных количеств чистого азота, который необходим для закачки в скважины с целью повышения их нефтеотдачи.

# Молекулярные технологии

[www.niipa.ru/journal](http://www.niipa.ru/journal)

Таблица 1. Усредненный состав ПНГ различных нефтяных месторождений, мас. % [1]

<i>Месторождение</i>	<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>N<sub>2</sub></i>	<i>Метан</i>	<i>Этан</i>	<i>Пропан</i>	<i>Изобутан</i>	<i>Н-бутан</i>	<i>Изопентан</i>	<i>Н-пентан</i>
Даниловское	1,07	2,13	84,18	2,38	4,28	3,55		C <sub>5</sub> -1,44; C <sub>6-10</sub> -1,59	
Барсуковское	0,96	1,80	80,78	5,81	4,27	2,04	2,00	1,16	0,65
Самотлорское	0,59	1,48	60,64	4,13	13,05	4,04	8,6	2,52	2,65
Варьеганское	0,69	1,51	59,33	8,31	13,51	4,05	6,65	2,2	1,8
Тарасовское	0,48	1,47	54,16	12,5	16,44	4,2	6,39	1,98	1,58
Советское	1,02	1,53	51,89	5,29	15,57	5,02	10,33	2,99	3,26
Узеньское	-	2,30	50,20	20,2	16,80	-	7,7	-	3,0
Аганское	0,5	1,53	46,94	6,89	17,37	4,47	10,84	3,36	3,88
Ромашкинское	1,5	8,0	38,80	19,1	17,80	-	8,0	-	6,8
Бавлинское	0,4	8,4	35,00	20,7	19,90	-	9,8	-	5,8

Таблица 2. Значения lgK\* образования низших н-алканов при 1000 К

<i>метан</i>	<i>этан</i>	<i>пропан</i>	<i>бутан</i>	<i>пентан</i>	<i>гексан</i>
0.15	-5.71	-9.98	-14.10	-18.40	-22.64

\*)  $K = [C_nH_{(2n+2)}]/[H_2]^{(n+1)}$

# Молекулярные технологии

[www.niipa.ru/journal](http://www.niipa.ru/journal)

Таблица 3. Окислительная конверсия метана на металлоксидной системе при 800°C и различных временах контакта ( $\tau$ )

$\tau$	$[O]/[CH_4]$	$K_{CH_4}$ %	$K_{[O]}$ %	Состав продуктов, % об.				Соотношение продуктов, моль/моль $CH_4$				
				$CH_4$	$H_2$	$CO$	$CO_2$	$H_2$	$CO$	$CO_2$	$H_2O$	$[C]$
0.3	1.23	23.6	12.8	57.3	33.1	9.6	0	0.440	0.127	0	0.037	0.110
0.5	0.98	24.0	46.3	53.0	28.6	13.3	5.1	0.410	0.191	0.073	0.117	0
0.7	1.03	43.7	56.1	39.3	41.0	18.2	1.5	0.588	0.261	0.022	0.286	0.154
3.0	0.98	94.5	95.6	2.4	64.3	31.7	1.6	1.815	0.901	0.079	0.026	0.015

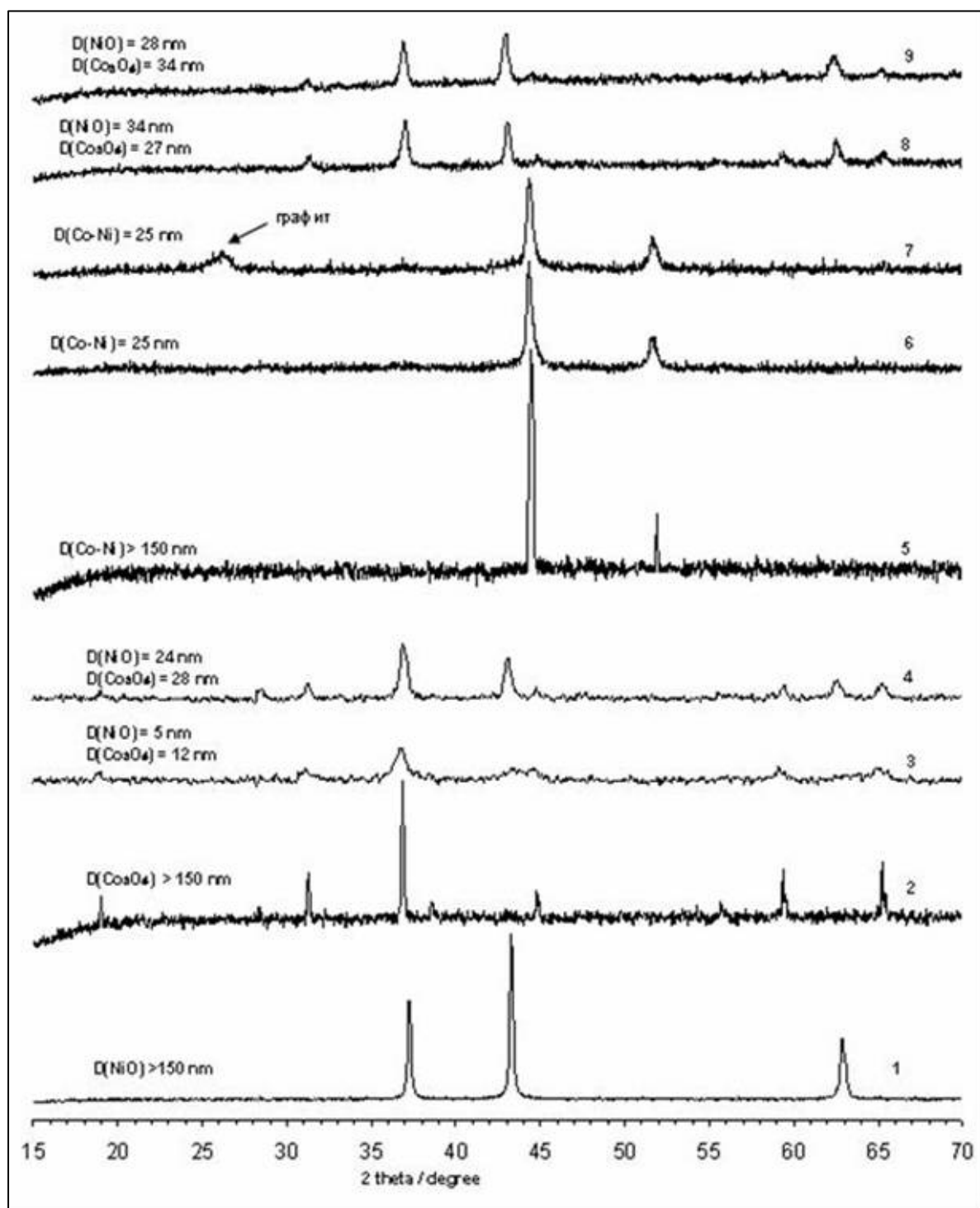


Рис. 2. Спектры РФА образцов, содержащих Ni и Co. 1 – оксид никеля, 2 – оксид кобальта, 3 – NiCo-система, прокаленная при 500 °С, 4 – NiCo-система, прокаленная при 800 °С, 5 – образец, полученный восстановлением смеси оксидов Ni и Co метаном при 800 °С, 6 – NiCo-система после восстановления метаном при 800 °С, 7 – образец NiCo-системы после восстановления метаном и зауглероживания при 800 °С, 8 – образец 7 после регенерации воздухом при 800 °С, 9 – образец 7 после обработки парами воды при 800 °С.

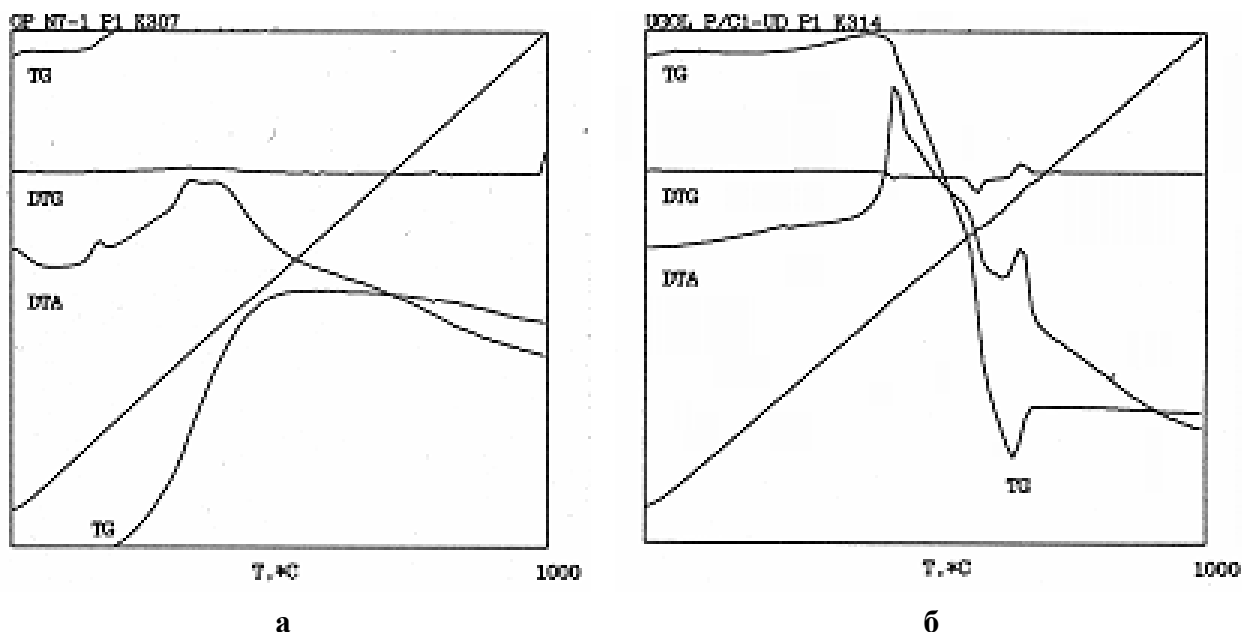


Рис. 3. Термический анализ восстановленных оксиднометаллических систем (скорость разогрева 10°С/мин). а – образец не содержит кокс, б – содержание кокса 45 мас.%

Таблица 4. Окислительная конверсия метана, этана и пропана на оксиднометаллической системе. (800°С, [O]/C ~ 1.0)

Алкан	Конв. %	Селективность, %					[C], мас. %	[O], мас. %
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C	CH <sub>4</sub>		
CH <sub>4</sub>	91.3	77.2	38.4	19.1	42.5	-	4.3	16.4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	100	83.4	32.7	18.4	45.3	3.6	7.7	17.4
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	93.6	79.4	24.9	20.5	50.7	3.9	9.8	16.8

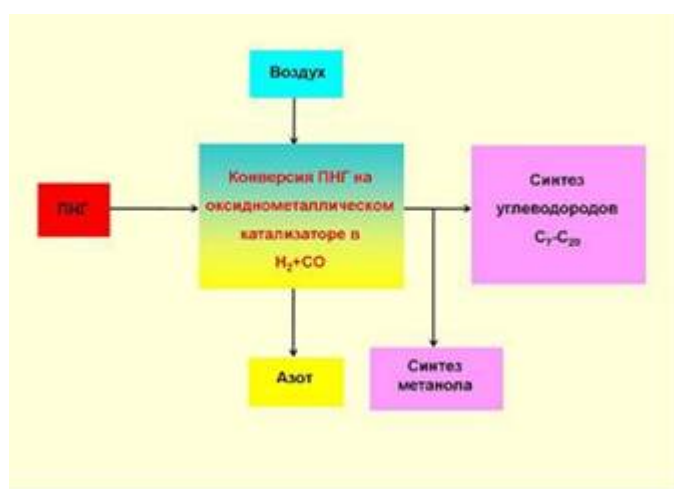


Рис.4. Основные стадии переработки попутного нефтяного газа

Еще одно важное преимущество предлагаемой технологии заключается в получении синтез-газа заданного состава. Это особенно важно при выборе путей переработки синтез-газа в моторные топлива или другие продукты, например, метанол, что осуществляется по известным технологиям. Основные стадии переработки попутного нефтяного газа представлены на схеме (рис. 4).

Преимущества предлагаемой технологии позволят снизить себестоимость синтез-газа в 2.5–3 раза. Это открывает новые возможности для переработки различного углеводородного сырья в ценные продукты с высоким экономическим эффектом.

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН планирует проведение НИОКР с целью создания экспериментальной установки и оптимизации параметров конверсии углеводородов. Для финансовой поддержки этих работ целесообразна организация совместного центра с заинтересованными сторонами, включая государственные структуры.

Полученные результаты будут использованы при проектировании промышленных установок. Они будут представлять собой комбинации модульных реакторных блоков, производительность которых будет соответствовать запасам ПНГ того или иного нефтепромысла. Следует отметить, что использование таких мобильных установок позволит получать моторные топлива также и из природного газа непосредственно на низконапорных месторождениях, эксплуатация которых стала нерентабельной. Это существенно расширит сырьевую базу для производства высоколиквидной продукции.

## ВЫВОДЫ

Разработан новый метод окислительной конверсии компонентов попутного нефтяного газа в синтез-газ. В качестве окислителя используется

активный кислород решетки оксидных катализаторов. Их эффективность определяется высоким содержанием решеточного кислорода (до 20 мас. %) и обратимостью окислительно-восстановительных переходов. Это позволяет полностью регенерировать восстановленные системы при последующей обработке воздухом. Структурные свойства этих систем были изучены РФА-методом и было установлено, что размер частиц металлов и их оксидов не превышает 35 нм. Такая текстура катализаторов обеспечивает высокую скорость взаимодействия систем с углеводородами и кислородом воздуха. Процессы регенерации восстановленных систем, не содержащих и содержащих кокс, изучены методом ТГ-ДТА в атмосфере воздуха. Показано, что эффективными окислителями являются также диоксид углерода и пары воды. Использование разработанных систем открывает новый энергосберегающий путь одновременной переработки углеводородов ПНГ в синтез-газ.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьянов А.А., Андреева Н.Н., Крюков В.А., Лятс К.Г. Стратегия использования попутного нефтяного газа в Российской Федерации. М: ЗАО «Редакция газеты «Кворум», 2008. 320 с.
2. Арутюнов В.С. Роль газохимии в инновационном развитии России // Газохимия. 2008. № 1. С. 10- 21.
3. Усачев Н.Я., Харламов В.В. Беланова Е.П., Старостина Т.С., Круковский И.М. Окислительная переработка низших алканов: состояние и перспективы // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. 52, № 4. С. 22-33.
4. Balachandran U., Dusek J.T., Sweeney S.M., Poeppel R.B., Mieville R.L., Maiya P.S., Kleefisch M.S., Pei S.Y., Kobylinski T.P., Udovich C.A., Bose A.C. Methane to syngas via ceramic membranes // American ceramic society bulletin. 1995. V. 74(1). P. 71-75.



5. Pei S., Kleefisch M.S., Kobylinski T.P., Faber J., Udovich C.A., Zhang-McCoy V., Dabrowski B., Balachandran U., Mieville R.L., Poeppel R.B. Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas // Catalysis letters. 1995. V. 30(1-4). P. 201-212.

6. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Казаков А.В. Новый подход к комплексной переработке попутного нефтяного газа в моторные топлива и другие ценные продукты // Газохимия. 2009. № 6. С. 68-71.