

2. Подобраны рабочие параметры метода (температуры и время различных стадий сушки, пиролиза и атомизации спектрометра) для определения количественного содержания кремния в природных водах прямым вводом пробы в кювету прибора.
3. Предложен алгоритм методики атомно-абсорбционного определения массовой концентрации кремния в природных подземных и поверхностных водах без предварительной пробоподготовки. Характеристика погрешности предложенной методики не превышает 20 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. – М.: Недра, 1970. – 488 с.
2. РД 52.24.433-2005. Руководящий документ. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. МВИ фотометрическим методом в виде желтой формы молибденовокремниевой кислоты. – Ростов-на-Дону: ГУ ГХИ, 2004. – 25 с.
3. ПНД Ф 14.1:2:4.135-98. МВИ массовых концентраций металлов атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. – СПб.: Центр исследования и контроля воды, 1998. – 9 с.
4. Сапрыгин А.В., Голик В.М., Трепачев С.А., Голик С.В., Кузьмина Н.В. Исследование возможности прямого определения кремния методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с использованием динамической реакционной ячейки // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15. – № 1. – С. 64–77.
5. Fehse F. The determination of silicon in deionized water by graphite furnace AAS // Spectrochimica Acta. – 1984. – V. 39 B. – № 4. – P. 597–598.
6. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Техносфера, 2009. – 345 с.
7. Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью. – М.: ПАИМС, 1999. – 220 с.
8. РМГ 76-2004. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. – М.: Стандартинформ, 2005. – 86 с.

Поступила 08.12.2011 г.

УДК 66.097

МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ В ОЛЕФИНЫ

С.И. Галанов, О.И. Сидорова, Е.А. Литвак, К.А. Косырева

Томский государственный университет
E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Рассмотрены варианты процессов переработки попутных нефтяных газов в жидкие углеводородные топлива. Изучены окислительные превращения C_1 – C_4 -углеводородов в олефины на окисдных марганецсодержащих катализаторах в периодическом режиме. Перспективным направлением переработки попутного нефтяного газа можно считать двухстадийный процесс: первая стадия – синтез олефинов из C_1 – C_4 -углеводородов; вторая – конверсия непредельных углеводородов в моторные топлива.

Ключевые слова:

Переработка попутных нефтяных газов, синтез олефинов, жидкие углеводородные топлива.

Key words:

Processing of passing oil gases, synthesis of olefins, liquid hydrocarbonic fuel.

Попутный нефтяной газ (ПНГ) – это смесь газов и парообразных углеводородных и не углеводородных компонентов, выделяющихся из нефтяных скважин и пластовой нефти при её сепарации. В настоящее время потери нефтяного газа формируются, в основном, за счет мелких, малых и средних удаленных месторождений, доля которых по Сибири продолжает увеличиваться [1].

На сегодняшний момент предложены различные процессы переработки углеводородсодержащих газов в жидкие углеводороды на различных стадиях проработки: от лабораторных и опытных установок до промышленной реализации. Все эти технологии объединяются общим названием GTL (*gas-to-liquid*, газ в жидкость).

Из коммерциализованных и перспективных вариантов конверсии ПНГ в жидкие углеводороды, можно выделить следующие:

1. Двух-, трехстадийные технологии, основанные на первичном получении синтез-газа из метана (первая стадия) с последующим синтезом метанола или диметилового эфира и переделом в углеводородные топлива («Синтоп», «Мета-процесс» – Россия или TIGAS, предлагаемый компанией Haldor Topsøe, Mt Synfuels фирмы «Lurgi»). Семейство технологий, базирующихся на переработке синтез-газа по реакции Фишера–Тропша в широкую фракцию углеводородов C_3 – C_{100} с последующим обогащением до товарных топлив (Shell, Sasol SPD, Davy Process

- Technology, Syntroleum, Conoco-Phillips). Для снижения удельных капитальных вложений рассматриваются проекты крупных газохимических комплексов: минимальный предел мощности заводов не ниже 1 млн т синтетических жидких углеводородов в год. Для реализации необходимы месторождения с запасами газа в сотни млрд м³ [2, 3].
2. Процесс прямого гомогенного окисления углеводородов (метан или метан-этановые газы) в метанол и этанол (ОАО «GTL», Москва) с дальнейшей переработкой в бензин с использованием цеолитсодержащих катализаторов. Проблема внедрения технологии, помимо высоких давлений 70 атм., и использование в качестве окислителя кислорода также состоит в образовании широкой гаммы побочных продуктов. При производительности установки 5700 м³ бензина в год или по метанолу 10000 т/год образуются: формальдегид – 1670 т, этанол – 500 т, ацетон – 170 т, муравьиная кислота – 180 т [4, 5].
 3. Синтез бензол-толуол-ксилольной (БТК) фракции с использованием цеолитсодержащих катализаторов, вовлекается в передел C₃–C₅-углеводороды ПНГ, при этом «сухой» газ (метан, этан и водород) закачивается в газопровод или используется на нужды промыслов [6]. Согласно принятым в РФ нормам на бензины фракция БТК запрещена как октаноповышающая добавка к бензину. В связи с чем фракция БТК может использоваться как нефтехимическое сырье.
 4. Процесс, заключающийся в переводе C₁–C₅-углеводородов в смесь олефинов, с последующей полимеризацией и олигомеризацией в жидкие углеводороды [7]. В качестве катализаторов второй стадии используются цеолиты, позволяющие получить из смеси олефинов бензин с октановым числом по исследовательскому методу 90–96 пунктов [8] (ООО «САПР-Нефтехим»).
- В отличие от вышеперечисленных процессов по п.п. 1–3, где используются определенные фракции ПНГ, перевод в олефины возможен для метана и его высших гомологов:
1. Метан димеризуется в этан $2\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$.
 2. Этан дегидрируется до этилена $\text{C}_2\text{H}_6 + 0,5\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
 3. Парафины C₃–C₄ дегидрируются и крекингуется до смеси олефинов (этилена, пропилена, бутиленов). В дальнейшем смесь олефинов направляется во второй реактор олигомеризации с получением C₅–C₁₂ – углеводородов.
- В связи с этим рассматривается два процесса синтеза олефинов из ПНГ [9]:
1. **Непрерывный** – окислитель (кислород или воздух) подаются совместно с углеводородами в реактор. Недостатком этого процесса являются: а) взрывоопасность; б) в случае использования в качестве окислителя кислорода необходима воздушно-разделительная установка; в) при

использовании в качестве окислителя воздуха смесь балластируется азотом и усложняется ре-цикл углеводородного сырья.

2. **Периодический** – катализатор одновременно является реагентом, конверсия углеводородов происходит за счет кислорода кристаллической решетки катализатора с последующим восполнением кислородом при продувке окислителем – воздухом. Преимущество периодического процесса: в качестве окислителя используется воздух, взрывобезопасность, возможность организации рецикла.

К катализаторам окисления углеводородов в периодическом режиме предъявляются следующие требования:

- стабильность катализатора в широком интервале температур;
- способность элемента с переменной валентностью, входящего в состав катализатора, образовывать стабильные оксиды в различных степенях окисления;
- способность каталитической системы к быстрой и эффективной регенерации (реокислению), т. е. к восстановлению своей каталитической активности.

Целью работы являлось определение оптимального химического состава катализатора, химической природы промотирующей добавки, условий проведения периодического процесса для получения высокого выхода олефинов из смесей углеводородных газов.

В работе использовались массивные и нанесенные на носитель марганецсодержащие катализаторы, промотированные соединениями щелочных металлов. Марганецсодержащие оксидные системы за счет высокой подвижности решеточного кислорода применяются как катализаторы в окислительных процессах: димеризации метана [10], глубокого окисления углеводородов [11], получения синтез-газа из ПНГ [12].

Экспериментальная часть

Массивные образцы катализаторов готовили следующим образом: расчетные количества нитратов марганца (II), лития и фосфорной кислоты или фосфата натрия растворяли в дистиллированной воде, затем раствор выпаривали при перемешивании до получения однородной пасты, сушили при 200 °С в течение 2 ч, полученную массу прокаливали 7 ч при 900 °С. Состав полученных катализаторов соответствовал формуле: $(y)\text{Me}_3\text{PO}_4 \cdot (100-y)\text{MnO}_x$, где (y) отображает молярное соотношение фосфата Me (лития или натрия) и оксида марганца в каталитической системе (в %), а коэффициент кислорода (x) может изменяться в интервале 1,5...2. Нанесенные каталитические системы получали пропиткой гранул $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или SiO_2 (фракция 0,25...0,5 мм) расчетным количеством $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и промотирующей добавки: Na_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaOH , Na_2WO_4 , Na_3VO_4 . Полученную массу просушивали при 150 °С в течение 6 ч и прокаливали 7 ч при 900 °С. Содержание

щелочных металлов в катализаторах определялось на пламенном фотометре ПАЖ-1.

Каталитические свойства контактов исследованы на проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 600...850 °С. Условия эксперимента при отдельной подаче реагентов изменялись в интервале: насыпной объём катализатора 3,9...7,9 см³, время контакта от 1 до 3,5 с. Цикл работы каталитического реактора: продувка разогретого реактора азотом, подача на катализатор углеводородного газа (цикл наработки олефинов) от 2 до 10 мин, продувка реактора азотом 2 мин, цикл реокисления катализатора (продувкой воздухом) от 2 до 10 мин, соответственно времени цикла наработки олефинов, продувка реактора азотом 2 мин и повторение циклов. Температура в изотермических условиях поддерживали регулятором РПМ-4 (ООО «ИТМ», г. Томск), точность ±0,1 °С.

Задача и контроль расхода газовых потоков осуществляли формирователем газовых потоков (ФГП) (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола). Температуры в реакторе регистрировали при помощи восьмиточечного АЦП серии ADAM-4018 (Sensor to Computer Interface for Industrial & Lab. Automation, Тайвань), в качестве термодатчиков использовали изолированные хромель-алюмелевые термпары (ООО «Эталон», г. Омск). Анализ исходных газов и продуктов реакции – хроматографический. Для анализа использовался газовый хроматограф «Кристалл-5000.1» с двумя детекторами по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором.

Для разделения газовой смеси применялись следующие хроматографические колонки: 1) насадочная колонка длиной 4 м с сорбентом NaX (60/80 меш) для разделения и определения водорода, кислорода, азота, метана и монооксида углерода (газ-носитель Ar); 2) насадочная колонка длиной 1,5 м с сорбентом Carbosieve S-II (60/80 меш) для обнаружения и расчета концентрации двуоксида углерода (газ-носитель He); 3) капиллярная колонка длиной 50 м HP-PLOT Al₂O₃(KCl) для разделения и определения углеводородов C₁–C₅. Температура термостата колонок 80 °С. Расчет концентраций компонентов газовой смеси проводили по методу абсолютной калибровки в программе «Хроматэк Аналитик 2.5».

Процесс окисления углеводородов в периодическом режиме является нестационарным и подразумевает взаимодействие молекулы углеводорода с поверхностным кислородом катализатора с образованием радикалов, их последующими превращениями на поверхности катализатора и в газовой фазе [9]. Соответственно, эффективность катализаторов в периодическом режиме, помимо селективности в образовании олефинов и конверсии углеводородов, определяется длительностью рабочего цикла и зависит от поверхностных и объемных свойств кислорода катализатора (скоростью диффузии кислорода из объема кристаллической

решетки катализатора и скоростью взаимодействия поверхностного кислорода с углеводородом и продуктами реакции).

При использовании в качестве углеводородного сырья метана лимитирующей стадией процесса является активация молекулы метана с образованием метильных радикалов, в дальнейшем рекомбинирующих на поверхности катализатора и в газовой фазе с образованием этана, который превращается в этилен. Таким образом, выход этилена зависит не только от первичной реакции активации метана, но и от вторичных реакций этана. Согласно табл. 1, конверсия метана, селективность по этилену и, соответственно, выход этилена для массивных катализаторов увеличиваются с ростом температуры и времени контакта. В качестве промотора лучше подходит фосфат натрия, т. к. по сравнению с литийсодержащим образцом достаточно высокий выход этилена можно достичь уже при температуре 800 °С.

Таблица 1. Каталитические свойства массивных марганцевых систем

Катализатор	Температура реактора, °С	Время контакта, с	Конверсия метана, мол. %	Селективность, %		Выход этилена, %
				C ₂ углеводороды	Этилен	
6 мол. % Li ₃ PO ₄ /MnO _x	800	1	3,8	88,0	26,0	1,0
	800	2	5,8	84,0	36,1	2,1
	850	1	7,4	82,5	41,5	3,1
	850	1,5	9,8	76,4	44,4	4,3
	850	2	11,6	68,9	42,3	4,9
6 мол. % Na ₃ PO ₄ /MnO _x	800	1	7,1	79,2	25,9	1,9
	800	2	9,9	75,0	34,9	3,5

Для повышения эксплуатационных свойств катализаторов, в первую очередь, прочностных характеристик, желательно использовать нанесенные на носитель оксидные системы. Использование в качестве носителя оксида алюминия приводит к снижению селективности по C₂-углеводородам до 0,5 %, в этом случае марганцевые нанесенные системы выступают как катализаторы глубокого окисления. Использование в качестве носителя SiO₂ марки КСК позволяет получить селективные катализаторы окислительной димеризации метана (табл. 2). Из табл. 2 следует, что на активность и селективность нанесенных катализаторов оказывает большое влияние анион промотирующей добавки. Так, использование в качестве промотора NaOH позволяет получать C₂-углеводороды с селективностью 100 %, но конверсия метана низкая, соответственно, низкий выход этилена (табл. 2, образец № 3). Образцы № 2 и 4, промотированные тетраборатом и вольфраматом натрия при высокой конверсии метана, увеличивающейся с ростом температуры (табл. 2), показывают низкую селективность по целевым продуктам. Оптимальным промотором является фосфат натрия (табл. 2, образец 1).

Таблица 2. Каталитические свойства нанесенных марганцевых систем состава: 2 % промотор – 17,4 % MnO_x/SiO_2

№	Промотор	Температура реактора, °С	Конверсия метана, мол. %	Селективность, %		Выход этилена, %
				C_2 -углеводороды	Этилен	
1	Na_3PO_4	750	3,4	100	43,0	1,5
		800	3,5	100	51,8	1,8
		850	9,2	93,9	54,3	5,0
2	$Na_2B_4O_7$	750	4,6	55,7	13,2	0,6
		800	11,2	35,0	29,3	3,3
		850	30,6	17,7	13,5	4,1
3	NaOH	750	1,3	100	13,8	0,18
		800	2,0	100	42,1	0,84
		850	3,0	100	29,1	0,87
4	Na_2WO_4	750	3,8	60,3	26,9	1,02
		800	11,5	28,8	27,1	3,1
		850	12,9	29,9	21,5	2,8
5	Na_3VO_4	750	2,9	59,4	25,5	0,74
		800	3,8	27,7	11,3	0,43
		850	5,6	20,2	9,8	0,6

При добавлении к метану высших углеводородов этана и пропана значительно увеличивается производительность по этилену (табл. 3), рост производительности по этилену от вводимых в систему углеводородов C_2 – C_3 не пропорционален их концентрации, а значительно больше, так, использование метан-этан-пропановой смеси с концентрацией высших углеводородов 3,6 об. % при одинаковых условиях увеличивает производительность по этилену на порядок по сравнению с чистым метаном. Согласно [9], основное действие катализатора в реакции ОДМ заключается в генерации метильных радикалов, т. е. иницировании радикальной реакции, приводящей к образованию этана, этилена и CO_x . Соответственно, введение высших гомологов метана с энергиями диссоциации связи С–Н 97 ккал/моль для этана и пропана, а С–С-связи для этана 84 и для пропана 82 ккал/моль против 102 ккал/моль для диссоциации связи С–Н в случае метана, способствует более эффективной генерации радикалов, приводящих к повышению производительности по целевому продукту – этилену (табл. 3).

Использование в качестве углеводородного сырья пропан-бутановой смеси (пропан – 70 мол. %, остальные бутаны) позволяет достичь значительно большего выхода олефинов (рис. 1) при использовании массивного катализатора 6 мол. % Na_3PO_4/MnO_x .

На массивном катализаторе в большей степени происходят реакции оксокрекинга, соответственно, наблюдается преобладающий выход этилена продукта крекинга C_3 – C_4 -углеводородов над продуктами дегидрирования – пропиленом и бутиленами, выход продуктов неселективного окисления CO_x низкий, рис. 1. На нанесенном катализаторе 2 %- $Na_3PO_4/17,4$ %- MnO_x/SiO_2 высокий выход олефинов достигается при более низких температурах, выход продуктов дегидрирования – пропилена

и бутиленов значительно выше, чем для массивной каталитической системы, рис. 2.

Таблица 3. Концентрация этилена в реакционных газах (C_{2H_4} , об. %) и производительность катализатора P по этилену при различных составах углеводородного сырья

Состав углеводородного сырья, об. %	Температура реактора, °С	Время контакта, с	C_{2H_4} , об. %	P , г этилена/г катализатора·ч
97,3- CH_4 ; 2,2- N_2 ; 0,48- O_2 +Ar	740	1	1,2	0,10
	780	1	1,9	0,13
	800	1	2,9	0,15
94,9- CH_4 ; 2,4- C_2H_6 ; 2,2- N_2 ; 0,48- O_2 +Ar	740	1	2,5	0,31
	780	1	2,8	0,32
	800	0,4	2,8	0,33
93,7- CH_4 ; 2,4- C_2H_6 ; 1,2- C_3H_8 ; 2,2- N_2 ; 0,48- O_2 +Ar	740	0,2	4,5	1,07
	780	1	5,2	1,16
	800	1	5,3	1,21

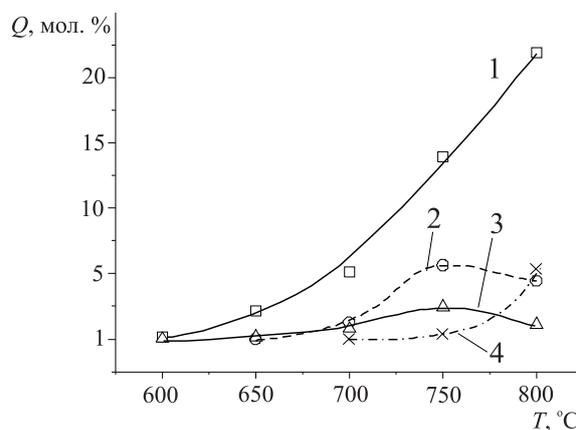


Рис. 1. Зависимость выхода этилена (1), пропилена (2), бутиленов (3), CO_2 (4) от температуры. Катализатор 6 мол. % Na_3PO_4/MnO_x

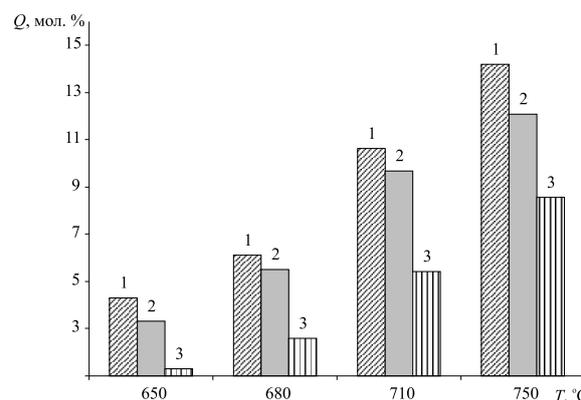


Рис. 2. Зависимость выхода этилена (1), пропилена (2), бутиленов (3) от температуры. Катализатор 2 %- $Na_3PO_4/17,4$ %- MnO_x/SiO_2

Для двухстадийной конверсии ПНГ в синтетические жидкие углеводороды повышенное содержание высших олефинов в сырье оптимально для

второй стадии – олигомеризации в связи с большей реакционной способностью C_3 – C_4 -олефинов по сравнению с этиленом. Исследование по вариации количества наносимого активного компонента MnO_x на SiO_2 (рис. 3) показало, что оптимальное содержание оксидов марганца – 17 %. Увеличение содержания активного компонента приводит к уменьшению выхода олефинов за счет увеличения доли реакций глубокого окисления углеводородов в CO_x ; снижение содержания активного компонента в катализаторе приводит к уменьшению выхода олефинов из-за низкой степени превращения углеводородного сырья (рис. 3).

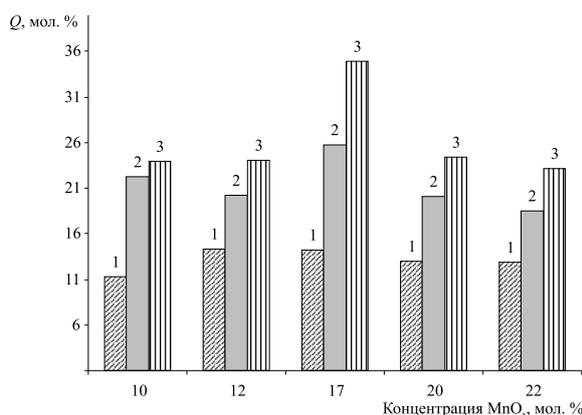


Рис. 3. Зависимость суммарного выхода олефинов от содержания активного компонента MnO_x , нанесенного на SiO_2 . Температура реактора: 1) 680; 2) 710; 3) 750 °C. Время контакта 1 с

При использовании в качестве сырья ПНГ с содержанием метана 60...70 мас. %, остальное C_2 – C_6

углеводороды, что характерно для месторождений Западной Сибири [13], концентрация олефинов в реакционных газах может достигать 25...30 мол. % за один проход реактора. По применяемым на заводах Sasol-II технологиям олигомеризации алкенов C_{2+} можно получать бензин и дизельное топливо, при этом соотношение бензин:дизельное топливо может изменяться в широких пределах – от 10:1 до 1:10 [14]. После олигомеризации олефинов в топлива, непрореагировавшие алканы возвращаются в цикл, смешиваясь с исходным ПНГ.

Выводы

1. Экспериментально показано, что оптимальным катализатором для конверсии попутного нефтяного газа в олефины в периодическом процессе можно считать систему 2 %- Na_3PO_4 /17,4 %- MnO_x/SiO_2 , на которой с высокой эффективностью конвертируются в олефины как метан, так и его высшие гомологи.
2. Температура реактора конверсии попутного нефтяного газа в олефины зависит от химического состава сырья, для газов с высоким содержанием CH_4 оптимальна температура 800...850 °C, для газов с высоким содержанием C_3 – C_4 температура 730...770 °C.
3. Для получения в качестве полупродукта этилена с низким содержанием высших олефинов лучше использовать массивные марганецсодержащие катализаторы.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернышева Н.А., Шамбазов М.Д. Основные подходы к разработке комплексных программ по использованию попутного нефтяного газа для нефтедобывающих предприятий // Наука и техника в газовой промышленности. – 2008. – № 1 (33). – С. 11–22.
2. Крылов О.В. Синтез Фишера–Тропша // Катализ в промышленности. – 2008. – № 1. – С. 9–13.
3. Арутюнов В.С. Мировая газохимия сегодня (Итоги 8-го Международ. симпози. по конверсии природного газа – NGCS-VIII) // Катализ в промышленности. – 2008. – № 1. – С. 51–58.
4. Simchenko V.P., Shcherbakov P.M., Vedenev V.I., Arutyunov V.S. Oxidation of natural gas to methanol in a cyclic mode // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2001. – V. 35. – № 2. – P. 209–211.
5. Технологии. Реактор гомогенного окисления метансодержащего газа / Сайт ОАО «GTL». 2010. URL: <http://gtl-rus.com> (дата обращения: 26.02.2012).
6. Восмериков А.В. Превращение газообразных углеводородов в ароматические соединения на бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Томск, 2009. – 48 с.
7. Lunsford J.H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century // Catalysis Today. – 2000. – V. 63. – P. 165–174.
8. Величкина Л.М., Госсен Л.П. Экологические аспекты технологического катализа в нефтехимии (обзор) // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. – № 6. – С. 459–468.
9. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. – М.: Наука, 1998. – 360 с.
10. Галанов С.И., Галанов А.И., Смирнов М.Ю., Сидорова О.И., Курина Л.Н. Окислительная димеризация метана в этилен на оксидных марганецсодержащих системах // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 1. – С. 126–130.
11. Цырульников П.Г. Эффект термоактивации в каталитических системах MnO_x/Al_2O_3 для процессов глубокого окисления углеводородов // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51. – № 4. – С. 133–139.
12. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Казаков А.В., Беланова Е.П., Старостина Т.С. Новое решение конверсии попутного нефтяного газа в синтез-газ – полупродукт для производства моторных топлив, метанола и других ценных соединений // Инновационные технологии переработки и использования попутного «нефтяного газа»: Сб. матер. Научно-экспертного совета при Председателе Совета Федерации Федерального Собрания Российской Федерации. – 2010. – С. 126–133 / Сайт Совета Федерации Федерального собрания Российской Федерации. 2010. URL: http://council.gov.ru/publications_sf/publisher6/ (дата обращения: 27.02.2012).
13. Андрейкина Л.В. Состав, свойства и переработка попутных газов нефтяных месторождений Западной Сибири: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2005. – 22 с.
14. Катализ в C_1 -химии / под ред. В. Кайма; перев. с англ. под ред. И.И. Моисеева. – Л.: Химия, 1987. – 296 с.

Поступила 27.02.2012 г.