

УДК 620.92:662.6

ПРОЦЕСС ФИШЕРА– ТРОПША. ТЕХНОЛОГИЯ GTL

Эшмухамедов Мурод Азимович

доцент кафедры "Объекты переработки нефти и газа"

КавкатбековМ.М., АбдувалиевА.А., РахматовА.А., ПонамарёваТ.В.

Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, г. Ташкент,
Узбекистан

Аннотация. В статье рассмотрены основы получения синтез-газа. Осуществлен краткий обзор истории возникновения и развития технологий получения синтез-газа. Приведены основные аспекты, примеры промышленного применения, перспективы развития технологии GTL. Приведены данные по основным мировым лидерам в области развития технологии GTL. Произведен частичный обзор строящихся и проектируемых в мире и в частности в Узбекистане заводов по переработке природного газа по технологии GTL.

Ключевые слова: синтез-газ Фишера-Тропша, конверсия метана, GTLтехнологии.

Abstract. The article discusses the basics of producing synthesis gas. A brief review of the history of the emergence and development of synthesis gas production technologies has been carried out. The main aspects, examples of industrial applications, prospects for the development of GTL technology are presented. The data on the main world leaders in the development of GTL technology are presented. A partial review of the construction and design of natural gas processing plants in the world and in particular in Uzbekistan using the GTL technology was carried out.

Key words: *Fischer-Tropsch synthesis gas, methane conversion, GTLtechnology.*

В раннюю нефтяную эру, когда в энергетике еще господствовал уголь, а керосин только начал заменять растительное осветительное масло, все были в восторге от нефтепродуктов. И действительно, керосин меньше чадил, ярче светил и к тому же вначале 1870-х стоил дешевле питьевой воды (в США в то время производство керосина втрое превысило национальный спрос).

Все изменила автомобилизация, которая в начале XX века создала быстро растущую потребность в бензине и дизельном топливе. К началу Первой мировой войны автопарки вооруженных сил Германии, Франции и Италии насчитывали многие тысячи грузовиков. Неудивительно, что правительство тех стран, которые не имели своих нефтяных месторождений, задумались о том, как бы найти нефти замену. В 1913 году в Германии был создан Угольный институт Кайзера Вильгельма, основной задачей которого было придумать

альтернативу нефтяному жидкому топливу. Именно в этом институте в 1924 году Франц Фишер и Ганс Тропш разработали технологический процесс, позже названный их именем. Реакция Фишера-Тропша – это гетерогенный каталитический процесс, в ходе которого из смеси СО и Н₂ (так называемый синтез-газ, который в то время предполагалось получать газификацией угля) образуется смесь жидких углеводородов [1].

Этот синтез осуществляется при давлении 10 – 15 МПа и температуре 360-420°С в присутствии железного катализатора, промотированного КОН. В присутствии же кобальта при давлении 3 МПа и температуре 200°С преимущественно образуются углеводороды.

Промышленное производство синтетического углеводородного топлива по Фишеру и Тропшу было реализовано в Германии перед Второй мировой войной, а затем возобновлено около 40 лет назад в Южно-Африканской Республике. С 1950-х гг. дальнейшей разработкой процесса переработки угля занималась в Южной Африке компания Sasol. Процесс переработки угля и сегодня продолжает применяться в этом регионе, хотя целевым продуктом является не газойль, а бензин (получаемый в высокотемпературном варианте процесса Фишера-Тропша). При том, что уголь – наиболее изобильное ископаемое сырье, угольный процесс Фишера-Тропша может найти в ближайшем будущем значительно более широкое применение, давая не только бензин, но также газойль и топлива нового поколения [2]. В 1980-х гг. был также разработан промышленный способ использования в качестве сырья природного газа, представляющий собой альтернативный путь извлечения прибыли на удаленных от месторождений природного газа. Первая промышленная установка, вырабатывающая путем низкотемпературного синтеза Фишера-Тропша жидкие продукты из природного газа, была сравнительно невелика (14700 баррель/сут) и эксплуатировалась в Малайзии компанией Shell. В 2007 г. Sasol в Катаре ввела в эксплуатацию более крупную установку (34000 баррель/сут). Новые установки строятся компанией Shell также в Катаре (140 000 баррель/сут) и компаниями Sasol и Chevron в Нигерии (34000 баррель/сут); есть и другие проекты, находящиеся на стадии разработки.

Путь получения топлив из такого возобновляемого углеродного сырья, как биомасса или органические отходы, находится в настоящее время на ранней стадии разработки. Однако забота о надежности снабжения ископаемым энергетическим сырьем, а также обеспокоенность изменениями климата могут привести к изменениям политики в области энергоресурсов, благоприятствующим переводу этого направления на промышленную основу. Получение синтетического топлива из биомассы продемонстрировала германская компания Choren (частично принадлежащая Shell), которая сейчас осуществляет перевод этого процесса на промышленные рельсы. Различные пути получения жидких синтетических топлив из углеродного сырья получили название по виду сырья: из природного газа (GasoLiquids — GTL),

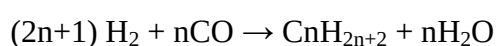
из угля (CoaltoLiquids — CTL) и из биомассы (BiomastoLiquids — BTL). Общий термин для обозначения всех этих процессов —XTL, где букваX соответствует виду сырья. Различные виды сырья при переработке в разных процессах XTL могут давать одну и ту же номенклатуру продукции, так как общим промежуточным продуктом всех процессов является синтетический газ (синтез-газ) [3].

Синтез-газ (смесь H_2 и CO) является исходным сырьем для производства многих химических и нефтехимических продуктов (метанол и другие оксигенаты, продукты синтеза Фишера-Тропша), а также используется для восстановления железной руды. Преобладающим сырьем для производства синтез-газа по-прежнему остаются природный газ и легкие углеводороды (попутный газ или прямогонный бензин). Основным методом переработки природного газа является паровая конверсия метана (после парциального окисления метана кислородом и автотермического горения, который представляет собой комбинацию парциального окисления и паровой конверсии) [4].

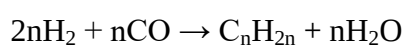
В настоящее время удельные капитальные затраты производства моторных топлив из природного газа через стадию получения синтез-газа и синтеза Фишера-Тропша почти в 2 раза выше, чем у процессов переработки нефти. Поэтому в настоящее время получение моторных топлив из синтез-газа мало распространено. Наибольшее количество синтез-газа расходуется для получения метанола (более 50%), продуктов оксосинтеза (15%) и уксусной кислоты (10-15%).

В настоящее время эксплуатируются несколько технологических вариантов синтеза Фишера-Тропша, которые описываются следующими уравнениями.

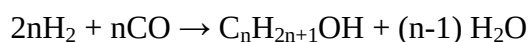
Получение парафинов:



Получение олефинов:



Получение спиртов:



Это гетерогенно-каталитические цепные реакции, инициируемые первичным кислородсодержащим интермедиатом, образующимся из CO и H_2 . Общим для рассматриваемого механизма этих реакций является представление о стадии роста углеродной цепи как о последовательном присоединении одноуглеродных фрагментов [5].

РАЗВИТИЕ И ПЕРСПЕКТИВА GTL

На сегодня развитие GTL открывает новые перспективы. Интерес к GTL объясняется пятью причинами (все, кроме первой, – новые). Во-первых – независимость от нефти. Такие заявления делают страны, обладающие большими запасами угля – Китай, Казахстан и Украина.

Во-вторых, продукт GTL – с экологической точки зрения чистый, в нём находится меньше 1 ppm серы, в нём нет ни смол, ни соединений ароматики. Стандарт «ЕВРО-5» повышает планку, связанную с затратами на переработку нефти, на значительную высоту, при которой фирмы, использующие в качестве сырья уголь, получают шанс на конкуренцию. В-третьих, GTL – это дополнительный вариант экспорта природного газа, который имеет независимость от трубопроводов. В данном течении, конкурент в транспортировке для GTL является технология получения сжиженного природного газа (LNG). Но в скором времени, стоит думать, и та и другая технологии займут собственные, свои ниши, поскольку задачи они имеют различные: GTL преобразует газ в жидкость, которая легка в хранении и предназначена для нефтяной индустрии, а LNG преобразует газ в криогенную жидкость, которая долго и сложно храниться и после доставки потребителю преобразуется всё в тот же газ, но более дорогой. В-четвёртых, с помощью GTL можно утилизировать ПНГ, который сейчас большей своей частью сжигается на факелах [6]. В-пятых, GTL позволит извлечь прибыль от производства альтернативного синтетического топлива. Однако с прибыльностью у GTL технологий проблемы. При современном уровне развитии технологиизаводов GTL годовой мощностью не менее 1 млн. тонн требуется капиталовложений не менее миллиарда. Между тем аналогичный нефтеперерабатывающий завод обойдётся вдвое дешевле. Такие существенные инвестиции связаны в основном с дороговизной оборудования (реакторов) и сложностью технологического оформления (технология предполагает наличие установок гидрокрекинга и изомеризации, а также большую техническую проблему в процессах получения синтез-газа составляет подвод и последующая утилизация значительного количества тепла в случае паровой конверсии метана или наоборот, отвод его из печи парциального окисления [7]. Современные разработчики придерживаются «классического» оформления GTL (рис. 1).

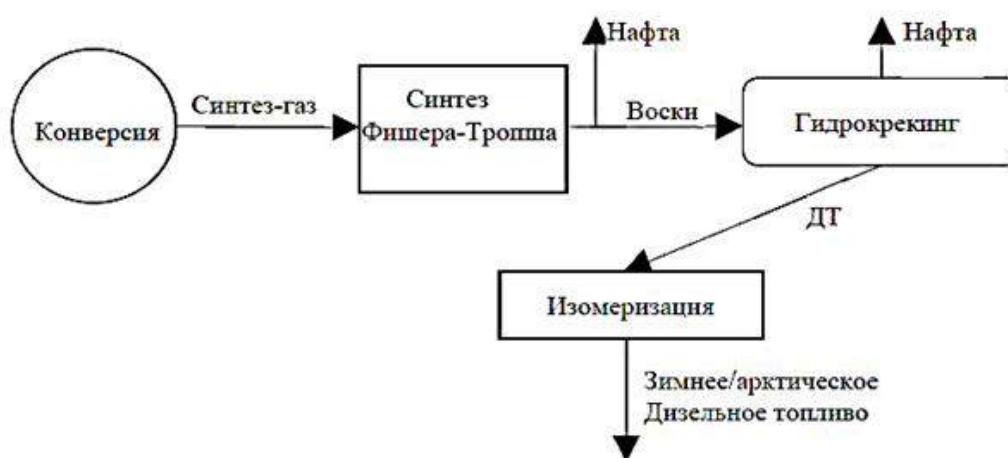
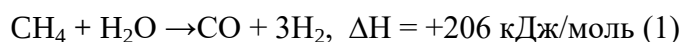


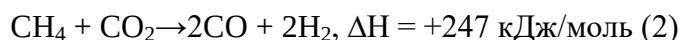
Рис.1. Основные стадии процесса GTL

Сначала из изначального сырья создают синтез-газ, после осуществляют синтез Фишера-Тропша и получают тяжёлые парафины (синтетические воски). В заключение процесса, в несколько стадий проводят так называемое облагораживание, а именно тяжёлые парафины конвертируют в окончательный продукт, которым главным образом является дизельное топливо. Начальная стадия создания синтез-газа наиболее дорогая, но задача её улучшения самая трудная. На сегодняшний день известны несколько способов получения синтез-газа, один из которых заключается в создании синтез-газа из природного газа. Процесс происходит в трёх основных реакциях:

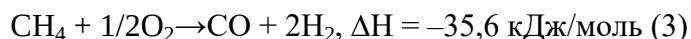
1. Паровая конверсия:



2. Углекислотная конверсия:



3. Парциальное окисление:



В промышленности применяют способ паровой конверсии (1), а также совместное использование первого и второго способов (пароуглекислотная конверсия). Реакция проходит на Ni-катализаторе с температурами от 800 до 900°C. Комбинирование эндотермических процессов конверсии метана с экзотермическим парциальным окислением позволяет получать синтез-газ почти без нагрева («автотермический риформинг», или ATR) [8].

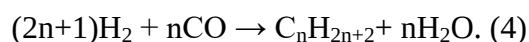
Используемый в промышленности способ парциального окисления есть не что иное, как горение обогащённых смесей метана в свободном объёме без катализаторов [9–10].

Процесс проходит при повышенных температурах (от 1400 до 1600°C) и давлениях (60 атм. и выше). Повышенные температуры нужны для того, чтобы повысить конверсию метана и уменьшить образование сажи. Далее к сырью добавляют водяной пар – около одной пятой от массы поданного углерода. При этом отношении H_2/CO в получаемом синтез-газе находится в диапазоне 1,8–2,0 [11].

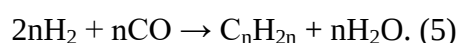
К преимуществам метода парциального окисления приводят: энергетическую независимость, простое аппаратное оформление, процесс некаталитический, а значит отсутствие катализаторов и уменьшение затрат на сжатие синтез-газа, поскольку реактор его производящий находится под высоким давлением. Минусы данного способа – необходимость в

кислороде, недостающего для ряда приложений отношение H_2/CO и возможность образования сажи. Следующая стадия, процесс Фишера-Тропша. На данный момент эксплуатируются несколько технологических разновидностей синтеза Фишера-Тропша, которые описываются следующими уравнениями [12].

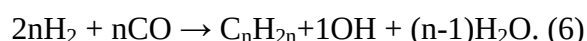
Получение парафинов:



Получение олефинов:



Получение спиртов:



Стадия протекает на кобальтовых катализаторах (Co: ThO_2 : MgO), при температурах около $200^\circ C$ и давлении около 20 атм. Существуют и некобальтовые катализаторы, например железные, они достаточно производительны, но катализируют много процессов одновременно, в том числе получение спиртов и олефинов. В результате процесс на железных катализаторах считается методом получения химикатов, а не синтетического топлива. В частности, компания Sasol захватила 30 % мирового рынка n-пропилового спирта. Кобальтовый катализатор делают либо в виде гранул, либо устойчивого к истиранию порошка. Гранулированный катализатор засыпают в трубчатые реакторы с зафиксированным насыпным слоем (рис. 2, а). Тепло процесса отводят циркулирующей в межтрубном пространстве водой.

Порошковый катализатор используют в барботажных реакторах, порошок взвешен в расплавленном парафине, и через эту массу пропускают синтез-газ (рис. 2, б). Тепло отводят при помощи размещённых в реакторе змеевиков. Преимущество такого реактора – простота конструкции, что с лихвой компенсируется сложностью отделения накапливающегося продукта от катализатора. Производительность катализатора благодаря интенсивному перемешиванию и малому размеру частиц увеличивается в четыре раза (если считать на объём катализатора). Но так как катализатор занимает лишь не большую долю объёма в реакторе, то производительность в расчёте на этот объём около 90-100 кг продукта на 1 м^3 реакторного пространства в час, что равно аналогичным показателям первого варианта реактора.

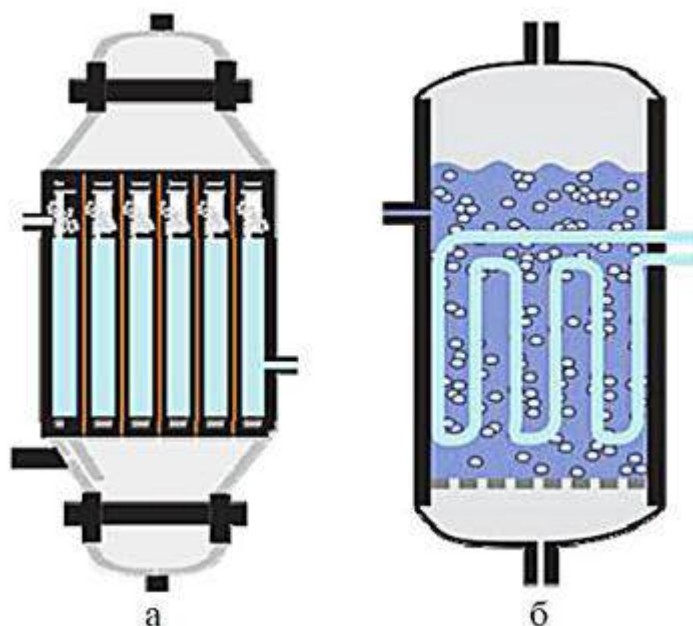


Рис. 2. Два типа реакторов Фишера-Тропша: а – трубчатый реактор с фиксированным слоем гранулированного катализатора; б – барботажный реактор с порошковым катализатором, взвешенным в жидкости

Облагораживание тяжёлых углеводородов, процесс довольно сложный, поскольку включает как гидрокрекинг, так и изомеризацию, направленную на понижение температуры застывания дизельного топлива. В итоге получают синтетическое дизельное топливо со следующими показателями: цетановое число – 70; общее содержание ароматических углеводородов - $< 0,1$; содержание серы - < 10 ppm; плотность – 780 кг/м^3 . Благодаря получению моторных топлив высокого качества, в частности дизельного топлива, технология GTL, несмотря на свой достаточно солидный возраст, модернизируется и получает всё большее распространение.

ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Технология GTL берёт своё начало до того времени, когда нефть стала оказывать такое серьёзное влияние на мир, какое она оказывает в нынешний век [13]. Истоком развития GTL технологий в 80-х годах является кризис нефтяного рынка 1973 года, повышенные цены на нефть и потребностью альтернативного производства синтетических моторных топлив. Тогда в бизнес пришли большие инвестиции – крупнейшие энергетические и технологические компании. Но в связи с тем, что технологии по созданию синтетических моторных топлив считаются опасным вложением капитала, которые требуют огромных вложений и постоянно повышенных цен на нефть, 1-ый GTL предприятие MosselBay (ЮАР), начал свою работу лишь в 1992 году. Сейчас наиболее крупные игроки в нефтегазовом секторе и инновационные корпорации (Shell, ConocoPhillips, Sasol, ExxonMobil, BP, DavyProcess) разрабатывают собственные планы в области GTL процессов, находящиеся на различных этапах претворения в

жизнь. Количество патентов в области GTL технологий, на сегодняшний день достигло 8000. В 1991 году, корпорацией Mossgas были лицензированы методы, целью которых были переработка природного газа, применяя способ конвертирования газифицированного угля. Этот метод использует высокие температуры, и является доработанным методом южно-африканской фирмы, задействующие катализаторы на базе оксида железа с движущимся слоем. Такой способ используется, чтобы получить бензиновые фракции и фракции легких олефинов. Спустя время фирма сфокусировалась на способе с использованием низких температур, распространённый под названием метода суспензионной дистилляции (SSPD). В этом методе используется не полное окисление синтез-газа с вовлечением суспензированного воска в воде, используемый как катализатор, тут и наблюдается реакция Фишера-Тропша. В своё время разработанная на ранних технологиях, например Arge, использующая реактор с трубчатой неподвижной основой, разработка фирмы Sasol способна была производить продукты, высоко насыщенные олефинами. В не давнем прошлом консорциум Sasol и ChevronTexaco скооперировались, для коммерциализации проектов GTL. Фирма Chevron создала метод изокрекинга, которым из сырой нефти получают нефть, посредством способа каталитического расщепления. Помимо дизельного топлива, обладающего высокими качественными характеристиками, GTL проекты помогают развивать технологии основного органического синтеза. В 1988 году, в одном из интервью представителем корпорации Sasol, было сказано следующие: «небольшую селективность процесса Фишера-Тропша к фракциям бензиновых и дизельных топлив можно принимать за плюс, а не минус, поэтому фирма инвестирует большие средства на получение ценнейших побочных продуктов синтеза». На данный момент фирма, в активе которой более чем 50 лет опыта работы в этой области, поставляет на рынок более 100 различных видов продукции, и небольшая часть которой относится к топливам.

Углеводороды, находящиеся после синтеза в газообразном состоянии, можно превращать в ароматические углеводороды, с помощью Циклар-процесса. Корпорация Sasol получает этиленовые и пропиленовые продукты как с помощью синтеза Фишера-Тропша, проходящего при повышенных температурах (Synthol-процесс), так и с помощью пиролиза легких фракций синтеза. Пропилен в первое время поступал на олигомеризацию, с целью получения компонентов моторных топлив, позже его стали использовать как сырьё блоков полимеризации, их производительность по полипропилену в 1990 году находилась на уровне 120000 т/год [14]. Также консорциум «Sasol» совместно с корпорацией Shell сегодня обеспечивают 17% твердых парафинов, поступающих на рынок, является поставщиком кислот, спиртов и кетонов, повышая такими действиями капитализацию производства. В данный момент корпорация Shell является лидером по производству продуктов средней фракции с помощью синтеза Фишера-Тропша. В 1983 году фирма запустила пилотную установку в

Амстердаме, а в 1993 году GTL предприятие в Бинтулу (Малайзия) производительностью 12,5 тыс. баррель/день, создающее «средние дистилляты» по схеме, использующая смягчённый гидрокрекинг тяжелых продуктов синтеза (рис. 3). Гидрокрекинг проводится в интервале температур от 300 до 350°C и с давлением от 30 до 50 атм. с использованием бифункционального катализатора. Благодаря этому происходит гидрирование олефинов и кислородсодержащих примесей, изомеризация и непосредственно гидрокрекинг тяжелых парафинов. В зависимости от степени конверсии и рецикла тяжелых продуктов достигается разная глубина превращения. Соотношение нефтя: керосин: газойль можно изменять от 15:25:60 до 25:50:25 [15]. Из-за того, что в сырье нет ни ароматических, ни гетероароматических соединений гидрокрекинг углеводородов синтеза Фишера-Тропша по всем характеристикам (давление, производительность, потребление водорода, стабильность катализатора, капитальные затраты) много выгоднее гидрокрекинга нефтяного вакуумного газойля. В данный момент Shell занимается строительством в Катаре предприятия производительностью уже 140 тыс. баррель/день, функционируют по той же схеме.

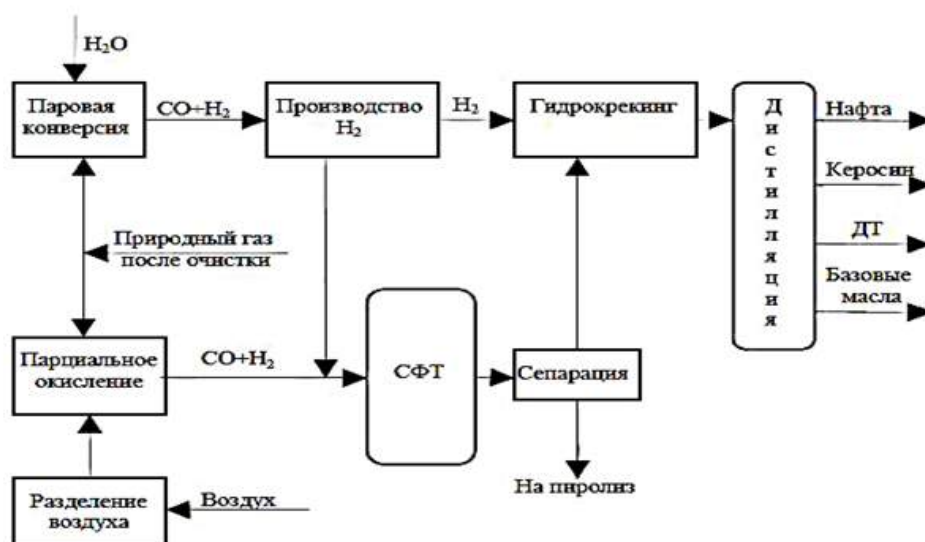


Рис. 3. Схема производства «средних дистиллятов» компании Shell

Современные GTL предприятия других корпораций, например Chevron и ExxonMobil – аналогичным образом направлены на создание «средних дистиллятов», например ExxonMobil проводит активный маркетинг данного процесса во всём мире. Опять отправной точкой является Катар, где функционирует завод, производительностью 150 тыс. баррелей/сутки.

Корпорация ConocoPhillips разработала один из методов процесса Фишера-Тропша для производства синтез-газа, с использованием суспензионного реактора на кобальтовом катализаторе (ими разработанным), с не полным каталитическим окислением. Представители фирмы говорят, что созданный ими метод превосходит по эффективности остальные в отношении конверсии газа, и требует меньших затрат. Демонстрация была проведена на

установке производительностью 400 баррелей/день в 2002 г. в Оклахоме, и сейчас корпорация работает над строительством уже крупно тоннажного предприятия в Катаре.

Таблица 1. Действующие и планируемые GTL заводы

проект	Место расположения	Мощность.млн. т/год
Действующие		
Mossel Bay GTL	ЮАР	1,5
BintuluGTL	Малайзия	0,7
Oryx GTL	Катар	1,6
Pearl GTL	Катар	7,0 (+5,8 млн.т газоконденсатной жидкости и этана)
Планируемые		
UstyurtGTL	Узбекистан	1,7
Shale GTL	США	7,0
Marathon GTL	Катар	6,0
Pedirka	Австралия	7,0
Sasol Louiasiana	США	2,4
China GTL	Китай	0,8

В данный момент в мировой промышленности работают только 4 GTL завода, с высокой производительностью: MosselBay (ЮАР); Bintulu(Малайзия); Oryx (Катар); Pearl (Катар). В ближайшие годы ожидается создание более чем десяти GTL предприятий (табл. 1, данные предоставлены компаниями).

В то же время, компании, планирующие строительство GTL заводов, большей своей частью, находятся в выжидании, наблюдая за тем, как эффективно реализуется проекты в Катаре, в первую очередь запущенного в 2011 г. завода Pearl. Данные опасения связаны в основном со следующим рядом проблем в этой области.

TL В УЗБЕКИСТАНЕ

UzbekistanGTL – строящийся, на юго-западе Узбекистана в Кашкадарьинской области, завод по производству синтетического жидкого топлива. Сырьевой базой для будущего завода будет очищенный метан производства Шуртанскогогазохимического комплекса, расположенный на расстоянии 1,5 км. Строящийся завод в Узбекистане, будет третьим в мире заводом по производству синтетического жидкого топлива основанным на технологии «Sasol» Gas-to-liquids (газ в жидкость). На сегодняшний день строительство завода вошло в активную фазу. Ввод завода в эксплуатацию планируется во втором полугодии 2020 года.

Реализация инвестиционного проекта «Производство синтетического жидкого топлива на базе очищенного метана ШуртанскогоГХК» осуществляется в соответствии с Постановлением Президента Республики Узбекистан от 29 декабря 2016 года №ПП-2706 «О дополнительных

мерах по реализации инвестиционного проекта «Производство синтетического жидкого топлива на базе очищенного метана ШуртанскогоГХК».

Целью проекта является расширение мощностей по глубокой переработке природного газа, сокращение импорта углеводородного сырья, покрытие внутреннего спроса в качественном и экологически чистом топливе.Общая стоимость проекта составляет 3,6 млрд. долл. США.Сроки реализации проекта: 2016-2020 гг.

Согласно экономическим расчетам, реализация проекта даст возможность обеспечить ежегодноеимпортозамещение нефтепродуктов в объеме до 1,5 млн. тонн.

Завод ежегодно будет выпускать более 1,5 млн. тонн высококачественного синтетического жидкого топлива, соответствующего стандарту ЕВРО 5, под торговой маркой OltinYo'IGTL.Рис.4

В том числе:

- 743,5 тыс. тонн дизельного топлива
- 311 тыс. тонн авиакеросина
- более 431 тыс. тонн нефти.
- более 50 тыс. тонн сжиженного газа.[16].



Рис.4 - 3D модель строящегося завода GTL в Узбекистане

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На данный момент, технологии GTL представляют собой активно развивающийся сектор, как химической промышленности, так и энергетики, не смотря на то, что показатели в абсолютных значениях ещё не велики. По оценкам экспертов, всего порядка 2% от общемирового потребления природного газа с 2015 по 2020 года будет направлено в GTL проекты. В мире производится порядка 12,5 млн.барр/сут. дизельного топлива и эта цифра неуклонно увеличивается [17].

Ориентировочная производительность предприятий GTL, по жидким углеводородам, к 2020 году будет на уровне 800 тыс. барр./сут. Если выход дизельного топлива будет на уровне 70 %, то это составит меньше 3 % от общемирового потребления. Это значит, что синтетические углеводороды в ближайшее время не смогут стать сильным конкурентом нефтяным топливам, и полностью их заменить. Но на местных рынках синтетическое дизельное топливо уже сейчас может занимать значительную их часть, и оказывать на них влияние. Корпорация Shell активно продвигает собственную продукцию, направляя дизельное топливо предприятия в Малайзии в качестве улучшающего компонента к традиционному дизтопливу. Данное дизельное топливо реализуется в ЮАР, Таиланде, Греции и Германии.

Намерений развивать новую технологию больше чем достаточно. Но что-то всех сдерживает. Что именно? Это прибыльность. Действительно, все остальные стимулы важны, но вторичны, а инвесторы хотят вкладывать деньги только в прибыльные проекты. Мы уже упоминали о связи прибыльности GTL с ценами на нефть. Более пессимистичен энергетический прогноз до 2030 года американского министерства энергетики. Анализируя перспективы развития GTL на Аляске, оно отмечает, что если технология не изменится, то до 2030 года не будет построено ни одного предприятия. Если же удастся снизить стоимость хотя бы одной из стадий на 25%, то речь уже может идти о том, чтобы с помощью GTL производить 6 млн. т/год к 2030 году, а при условии значительного повышения цен на нефть до 8 млн. т/год. Очевидно, что современная технология GTL находится на грани экономической целесообразности. Поэтому реализуются, и то с трудом, только проекты с большой внеэкономической составляющей (в Катаре и Нигерии).

Список литературы:

1. В.З.Мордкович. «Химия и жизнь», 2007, №8, www.hij.ru
2. ТаймаровМ. А., ШакировИ. М. Усовершенствование комплекса для получения угольной нефти // Вестник Казан.технол. ун-та. - 2013. - №23. – С.183-185
3. Б. Эльверс (ред.). Топлива. Производство, применение, свойства. Справочник: пер. с англ. / под ред. Т.Н. Митусовой. – СПб.: ЦОП “Профессия”, 2012. – 416 с.

4. Ван ден Оостеркамп., Вагнер Э., Росс Дж. Достижения в производстве синтез-газа // Российский химический журнал. Том XLIV (2000) №1, С.34-42
5. Березин И.В., Панцхава Е.С. Техническая биоэнергетика // Биотехнология. 1986. Т. 2. № 2. С. 1-12; № 3. С. 8-15
6. Ланчаков Г.А., Кабанов О.П. Обеспечение эффективной утилизации попутного нефтяного газа на Уренгойском НГКМ. Газовая промышленность // 2011, № 658, С. 72.
7. Крылов О.В. Рос.хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева), 2000, Т. 44, № 1, С. 19—33.
8. Лapidус А.Л., Жагфаров Ф.Г., Сосна М.Х., Мельников А.П., Елкин А.Б., Зыонг Чунг. Изучение каталитического процесса углекислотной конверсии природного газа. Газохимия // 2009. №3 (7). С. 14–15.
9. Vonpeau R. Совершенствование производства синтез-газа // Нефтегазовые технологии, 2010. – № 9. – С. 88–96.
10. Фалькевич Г.С., Топчий В.А., Какичев А.П. Каталитические процессы переработки природного и попутного нефтяных газов в автомобильные топлива // Катализ в промышленности, 2003. – № 3. – С. 10–20.
11. Билера И.В., Колбановский Ю.А., Россихин И.В. Получение синтез-газа при горении метаноокислородных смесей. // 2011. №3–4 (19–20). С. 41–45.
12. Козин В.Г., Солодова Н.Л., Башкирцева Н.Ю., Абдуллин А.И. Современные технологии производства компонентов моторных топлив: учебное пособие. – Казань, 2009. – 311 с.
13. Мамонтов Д. Технология GTL избавляет от страха, что нефть закончится. Популярная механика. // 2014. №8 (142) (<http://www.popmech.ru>)
14. Dry M.E. Catal. Lett., 1990, v. 7, P. 241—252.
15. Таймаров М.А., Додов И.Р. Установка для получения синтетического моторного топлива. Вестник технол. ун-та, 2015, Т. 18, № 8, С. 162-167.
16. <https://www.gazeta.uz/ru/2018/12/15/gtl>
17. Ганиева Т.Ф., Галиуллин Е.А. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив. Вестник технол. ун-та, 2015, Т. 18, № 1, С. 209-210.