

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АРОМАТИЗАЦИИ НИЗШИХ АЛКАНОВ C₃ – C₄ НА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВКАМИ Zn, La И P



А.М. ТЕМИРОВА,
PhD докторант КазНУ им. аль-Фараби,
главный специалист отдела
природоохранного проектирования
и нормирования филиала «ЦИР»
АО «КазТрансОйл»,
aika179@mail.ru

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ
Республика Казахстан, 050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71

Исследованы физико-химические характеристики цеолитсодержащих катализаторов, модифицированных введением цинка, лантана и фосфора, а также их активность в ароматизации пропан-бутановой фракций. Максимальное количество ароматических углеводородов (43,6%) в процессе переработки пропан-бутановой фракции образуется на катализаторе Zn-La-P-ZSM-Al₂O₃ при 500 °С, при этом селективность по ароматическим углеводородам составляет 80,0%. При переработке пропан-пропиленовой фракции в интервале температур 400-600°С выход ароматических углеводородов на катализаторе Zn-La-P-ZSM-Al₂O₃ значительно выше по сравнению с другими исследованными катализаторами. Активность катализаторов в процессах переработки легких углеводородов зависит от структуры и состояния активных центров.

Активность катализаторов в процессах переработки легких углеводородов в основном зависит от структуры и состояния активных центров и условий проведения процесса. Результаты исследования катализаторов методами электронной микроскопии и термодесорбции аммиака показали, что на поверхности разработанных катализаторов кислотные центры сосуществуют с металлическими. В состав кислотных центров могут

входит металлы в различной степени окисления, закрепленные как внутри цеолитных полостей, так и на их внешней стороне.

Наиболее активный, стабильный катализатор КТГ-4 ($Zn-La-P-ZSM-Al_2O_3$) рекомендуется к пилотным испытаниям на газо-нефтеперерабатывающих заводах при переработке пропан-бутановой фракции и газов, выделяющихся в процессе каталитического крекинга в ароматические углеводороды.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: пропан-бутановая фракция, пропан-пропиленовая фракция, катализатор, ароматические углеводороды, переработка, конверсия, селективность.

Zn, La ЖӘНЕ P ҚОСПАЛАРЫМЕН МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН ЖОҒАРЫ КРЕМНИЙЛІ ЦЕОЛИТҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА $C_3 - C_4$ ТӨМЕНГІ АЛКАНДАРДЫ ХОШ ИІСТЕНДІРУДІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

А.М. ТЕМИРОВА, аль-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті PhD докторанты, «ҚазТрансОйл «АҚ» ЦИР» филиалының табиғатты қорғау жобалау және нормалау бөлімінің бас маманы, aika179@mail.ru

ӨЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ,
өл-Фараби даңғылы, 71, 050040, Алматы, Қазақстан

Мырыш, лантан және фосфор енгізу арқылы өзгертілген құрамында цеолит бар катализаторлардың физика-химиялық сипаттамалары, сондай-ақ олардың пропан-бутан фракциялары ароматтандырудың белсенділігі зерттелді. Пропан-бутан фракциясын өңдеу процесінде ароматты көмірсутектердің максималды мөлшері (43,6%) $Zn-La-P-ZSM-Al_2O_3$ катализаторында $500^{\circ}C$ кезінде түзіледі, ал хош иісті көмірсутектер бойынша селективтілік 80,0% құрайды. $400-600^{\circ}C$ температура аралығындағы пропан-пропилен фракциясын өңдеу кезінде $Zn-La-P-ZSM-Al_2O_3$ катализаторындағы ароматты көмірсутектердің шығымы зерттелген басқа катализаторлармен салыстырғанда айтарлықтай жоғары. Жеңіл көмірсутектерді өңдеу процесіндегі катализаторлардың белсенділігі белсенді орталықтардың құрылымы мен күйіне байланысты.

Жеңіл көмірсутектерді өңдеу процесіндегі катализаторлардың белсенділігі негізінен белсенді орталықтардың құрылымы мен жағдайына және процесінің шарттарына байланысты. Катализаторларды электронды микроскопия және аммиакты термодесорбциялау әдістерімен зерттеу нәтижелері дайындалған катализаторлардың бетінде қышқыл орталықтары металмен қатар жүретінін көрсетті. Қышқыл орталықтарының құрамына цеолит қуыстарының ішінде де, олардың сыртқы жағында да бекітілген әртүрлі тотығу дәрежесіндегі металдар кіруі мүмкін.

Ең белсенді, тұрақты КТГ-4 катализаторы ($Zn-La-P-ZSM-Al_2O_3$) пропан-бутан фракциясын және каталитикалық крекинг процесінде ароматты көмірсутектерге бөлінетін газдарды өңдеу кезінде газ-мұнай өңдеу зауыттарында пилоттық сынақтарға ұсынылады.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: пропан-бутан фракциясы, пропан-пропилен фракциясы, катализатор, ароматты көмірсутектер, өңдеу, конверсия, селективтілік.

PHYSICO-CHEMICAL FEATURES OF AROMATIZATION OF LOWER ALKANE C₃ – C₄ ON HIGH SILICA ZEOLITE CATALYSTS MODIFIED WITH Zn, LA AND P ADDITIVES

A.M. TEMIROVA, Kazakh National University named after al-Farabi, PhD doctoral student, Chief Specialist of the Environmental Design and Rationing Department of the CIR Branch of KazTransOil JSC, aika179@mail.ru

AL-FARABI KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY,
71, al-Farabi Ave., 050040, Almaty, Kazakhstan

The physicochemical characteristics of zeolite-containing catalysts modified by the introduction of zinc, lanthanum and phosphorus, as well as their activity in the aromatization of propane-butane fractions, have been studied. The maximum amount of aromatic hydrocarbons (43.6%) in the processing of the propane-butane fraction is formed on the Zn-La-P-ZSM-Al₂O₃ catalyst at 500 °C, while the selectivity for aromatic hydrocarbons is 80.0%. When processing the propane-propylene fraction in the temperature range of 400-600°C, the yield of aromatic hydrocarbons on the Zn-La-P-ZSM-Al₂O₃ catalyst is significantly higher compared to other studied catalysts.

The activity of catalysts in the processing of light hydrocarbons mainly depends on the structure and state of active centers and the conditions of the process. The results of the study of catalysts by electron microscopy and thermal desorption of ammonia showed that acid sites coexist with metal sites on the surface of the developed catalysts. The composition of acid sites can include metals in various degrees of oxidation, fixed both inside the zeolite cavities and on their outer side.

The most active, stable KTG-4 catalyst (Zn-La-P-ZSM-Al₂O₃) is recommended for pilot testing at gas and oil refineries when processing propane-butane fraction and gases released during catalytic cracking into aromatic hydrocarbons.

KEY WORDS: propane-butane fraction, propane-propylene fraction, catalyst, aromatic hydrocarbons, processing, conversion, selectivity.

Введение. Ароматические углеводороды занимают наиболее важное место в интенсивном развитии нефтехимического синтеза. Промышленное производство низкомолекулярных АpУ основано на переработке жидких углеводородов нефти в процессах каталитического риформинга и пиролиза, а также на вторичной переработке тяжёлых нефтяных и газоконденсатных остатков различными углубляющими каталитическими процессами (каталитический крекинг, гидрокрекинг, гидропереработка и др.). Каталитический риформинг является главным процессом, обеспечивающим производство базовых компонентов высокооктановых бензинов, АpУ (бензол, толуол, ксилол)олефинов (этилен, пропилен, бутилены и др.), на основе которых производят промышленные химические продукты. Получаемые жидкие продукты – пластмассы, смолы и эластомеры, полимерные материалы и др. можно использовать как ценное сырьё для нефтехимической промышленности и органического синтеза [1-3].

Произошедший в середине XX века прорыв в нефтехимии и нефтепереработке был связан с внедрением цеолитных катализаторов и созданием современных инновационных технологий на их основе, что привело к значительному повышению эффективности производства нефтепродуктов. Катализаторы на основе высококремне-

земного цеолита типа ZSM-5, благодаря особенностям уникальной кристаллической структуры, способной к избирательной сорбции углеводородов с определенным размером молекул (молекулярно-ситовая селективность), более активны и селективны в целом ряде нефтехимических процессов, чем применяемые до последнего времени оксиды дорогих металлов и нанесенные металлические катализаторы [6]. Многочисленные исследования в области катализа показали [7-10], что цеолитные катализаторы являются наиболее перспективными для расширения ассортимента и рынка сбыта коммерчески привлекательной нефтепродукции из углеводородного сырья.

Модифицированные катализаторы, в сравнении с непротитированными, обладают большей селективностью в образовании ароматических углеводородов из ПБФ при высоких температурах. Исследование процессов превращения низших алканов C3-C4 в присутствии различных типов модифицированных катализаторов актуально для изучения создания наиболее эффективных каталитических процессов и разработки технологий на их основе [12].

Материалы и методы исследований. В качестве объектов исследования были использованы синтезированные цеолитсодержащие катализаторы, модифицированные путем введения Zn, La и фосфора, пропан-бутановая и пропан-пропиленовая фракции – (алканы C₁-C₄).

В качестве объектов исследования были использованы синтезированные цеолитсодержащие катализаторы, модифицированные добавками элементов Zn, La и P. В качестве источника Zn, La применяли нитраты цинка и лантана, и P – фосфорную кислоту, которые вводили в цеолит методом пропитки по влагоемкости цеолита в H-форме. Состав полученных катализаторов приведен в *таблице 1*.

Таблица 1 – Состав синтезированных катализаторов

№№	Образец катализатора	Состав катализатора
1	КТГ-1	ZSM - Al ₂ O ₃ ;
2	КТГ-2	Zn-La -ZSM -Al ₂₀ 3
3	КТГ -3	Zn-La-P-ZSM-HY-Al ₂₀ 3
4	КТГ -4	Zn-La-P-ZSM-Al ₂₀ 3
5	КТГ -5	Zn-La-P-ZSM-B(цеолит)-Al ₂₀ 3
6	КТГ -6	Zn-La-P-ZSM-MCM-Al ₂₀ 3

Синтезированные катализаторы испытывали в процессе переработки пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора, фракция 1,5 – 2 мм, при атмосферном давлении и варьировании температуры реакции от 350 до 600°С при объемной скорости подачи сырья 300 ч⁻¹. Газовую фракцию анализировали на хроматографе «Хроматэк-Кристалл», длина колонки 30 м, диаметр 0,53 мм, жидкую фазу на хроматографе «Agilent» с длиной колонки 60 м, диаметр 0,25 мм.

Технологические параметры в процессе ароматизации играют важную роль, влияя не только на выход и состав продуктов, но и на скорость дезактивации ка-

тализатора. Поэтому необходимо учитывать свойства применяемого катализатора вместе с химизмом процесса при определении технологических параметров процесса. Эффективность работы катализатора оценивалась исходя из углеводородного состава и массового выхода продуктов.

Для изучения процесса превращения пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций в жидкие продукты и исследования свойств катализаторов использовалась стендовая установка проточного типа.

Были изучены следующие основные параметры: температура, объемная скорость подачи сырья. Важнейшим фактором влияния на скорость процесса является температура.

Для исследования полученных модифицированных образцов использовали современные физико-химические методы с высокой чувствительностью, воспроизводимостью и локальностью: химический, ИК-спектроскопия, методы просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии, хроматография, метод термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака, БЭТ.

Результаты и обсуждение. Кислотно-основные характеристики синтезированных катализаторов имеют существенное значение для процесса переработки легких углеводородов. Исследования показали, что все исследуемые образцы имеют два типа кислотных центров, о чем свидетельствует наличие двух форм десорбции аммиака на термодесорбционных кривых (рисунок 1).

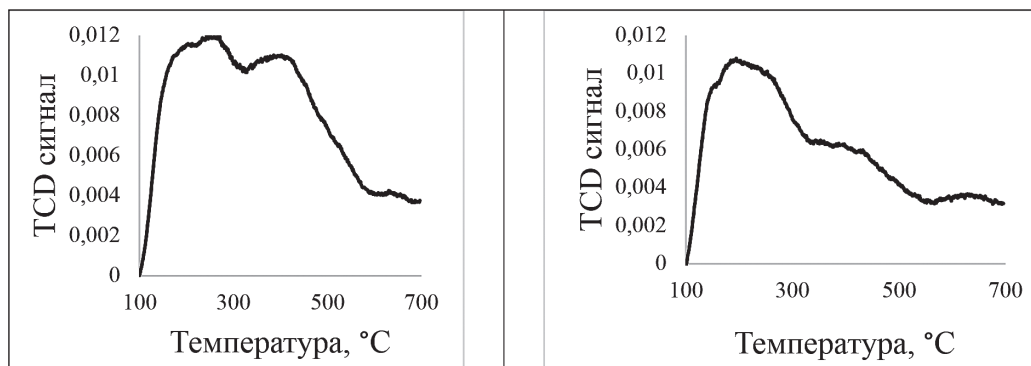


Рисунок 1 – Кривая ТПД NH₃ катализатора КТГ-2 (а); кривая ТПД NH₃ отработанного катализатора КТГ-2 (б)

Полученные изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рисунок 2) относятся к 4 типу с капиллярной конденсацией в диапазоне парциальных давлений 0,4–0,8, свидетельствующей о наличии мезопор.

Развитие мезопористой структуры цеолита – важный фактор, способствующий повышению активности катализатора в реакциях образования высокомолекулярных ароматических соединений.

Результаты исследований текстурных характеристик модифицированных цеолитсодержащих катализаторов представлены в таблице 2. Для всех катализаторов удельная поверхность находится в пределах 181,0 – 406,0 м²/г, преобладают поры с $d = 1,5–3,0$ нм.

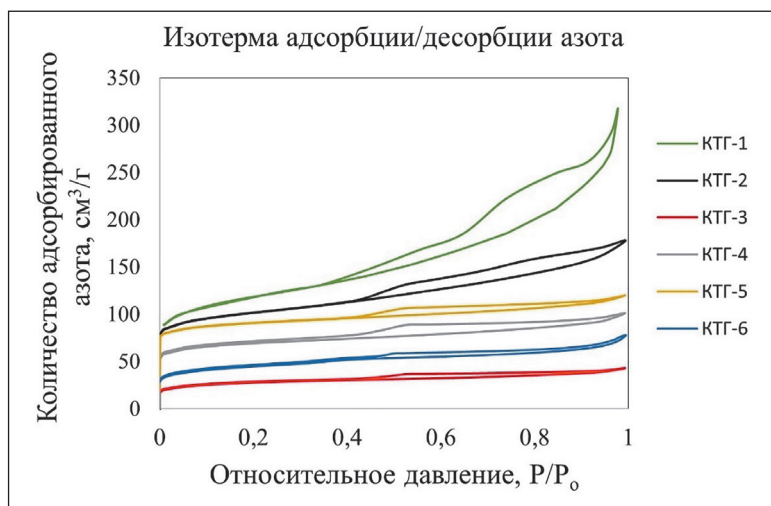


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции-десорбции азота катализаторов КТГ-1, КТГ-2, КТГ-3, КТГ-4, КТГ-5, КТГ-6

Таблица 2 – Удельная поверхность и пористость катализаторов

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, мл/г	Размер пор, нм
КТГ-1	406	0,26	2,0
КТГ-2	241	0,25	1,5
КТГ-3	207	0,24	2,0
КТГ-4	156	0,24	1,5; 3,0
КТГ-5	211	0,26	2,0
КТГ-6	181	0,24	1,5; 3,0

Изучение пористой структуры пентасилов различного состава показало, что адсорбционная емкость по азоту для всех исследованных катализаторов до и после эксперимента различается незначительно и составляет – 0,03 – 0,08 см³/г. Наибольший вклад в общий объем пор вносит объем микропор у катализаторов КТГ-5 и КТГ-6, величина которого несколько больше чем у других катализаторов.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными электронной микроскопии, свидетельствующие о присутствии цинка, лантана и фосфора (рисунок 3). Для всех катализаторов характерно внедрение модификаторов в структуру матрицы.

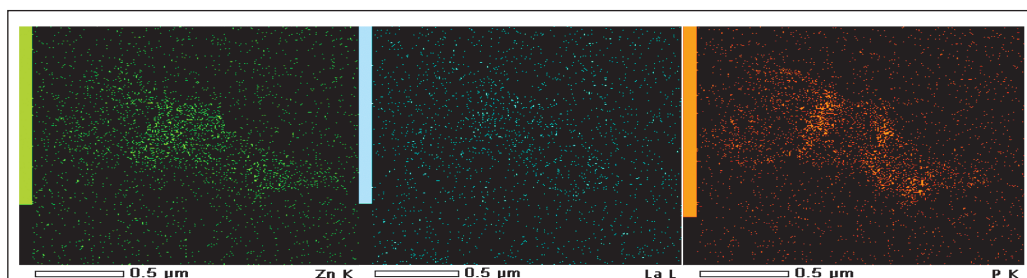


Рисунок 3 – Микродифракционная картина поверхности модифицированных катализаторов

С помощью электронной микроскопии и микродифракционного анализа установлено, что структура исследуемых катализаторов достаточно сложна. Размер частиц, структура, фазовый состав активных центров поверхности зависят от природы и соотношения металлов активной фазы.

По данным электронной микроскопии, на поверхности немодифицированного катализатора ZSM-Al₂O₃ преобладают высокодисперсные структуры с $d \approx 2,0 - 4,0$ нм.

В составе модифицированных катализаторов были обнаружены кластеры, например, ZnAl₂O₄ и LaAl₁₁O₁₈, которые свидетельствуют о прямом взаимодействии атомов матрицы с модифицирующими металлами.

На поверхности КТГ-2 имеются равномерно расположенные обширные скопления наноразмерных частиц La₂O₃ с $d \approx 3,0-5,0$ нм, а также имеются скопления – агрегаты из частиц округлой формы с $d = 20,0 - 30,0$ нм, что может быть отнесена к смеси модификаций ZnAl₂O₄, LaO, La₂O₄ и LaAl₁₁O₁₈.

При введении цинка методом пропитки водородной формы цеолита водным раствором нитрата цинка с последующим прокаливанием в цеолите формируются как внутрицеолитные катионы цинка Zn²⁺, так и частицы оксида цинка на внешней поверхности цеолитных кристаллитов.

Для образцов с содержанием цинка (3 %) обнаружены 2 вида частиц катализатора: преобладающая фракция – это кристаллы цеолита с размерами 1-3 мкм, а также поликристаллические частицы в форме вытянутых эллипсоидов с размерами 100×500 нм, по краям которых наблюдается их расщепление на тонкие фрагменты с толщиной приблизительно 20 нм, что указывает на внутреннее микроблочное строение с упорядочением в одномерную текстуру. В случае высокотемпературного прокаливания ZSM-5-катализатора образуются крупные частицы фосфора, которые не проникают в каналы цеолита и концентрация сильных кислотных центров не меняется.

Следует отметить, высокое содержание фосфора подавляет сильные кислотные центры цеолита, отвечающие за перенос водорода, способствуя высокому выходу легких олефинов. Введение небольших количеств фосфора в ультрастабильный цеолит приводит к понижению общего количества кислотных центров, к подавлению слабых и сильных кислотных центров и одновременно способствуют проявлению центров, прочно удерживающих аммиак. Увеличение его содержания способствует формированию более однородного спектра кислотных центров преимущественно средней силы.

Таким образом, как модификатор, фосфор химически связывается с кристаллическим каркасом цеолита, т.е. модифицирование цеолита фосфором эквивалентно уменьшению модуля цеолита. Фосфор присутствует в двух состояниях, одно из которых соответствует координационному и электронному состоянию фосфора в H₂PO₄, второе - возможно образование связей Al–O–P.

Изображения мезопористых катализаторов – Zn-La-ZSM-Al₂O₃ (КТГ-2) и Zn-La-P-ZSM-Al₂O₃ (КТГ-3), модифицированных цинком, лантаном и фосфором, полученные с помощью СЭМ и ПЭМ приведены на *рисунке 4*.

На микрофотографии, полученной методом ПЭМ (*рисунком 4*), видна регулярная структура каналов КТГ- 4 и КТГ-5 описываемого катализатора, которые демонстри-

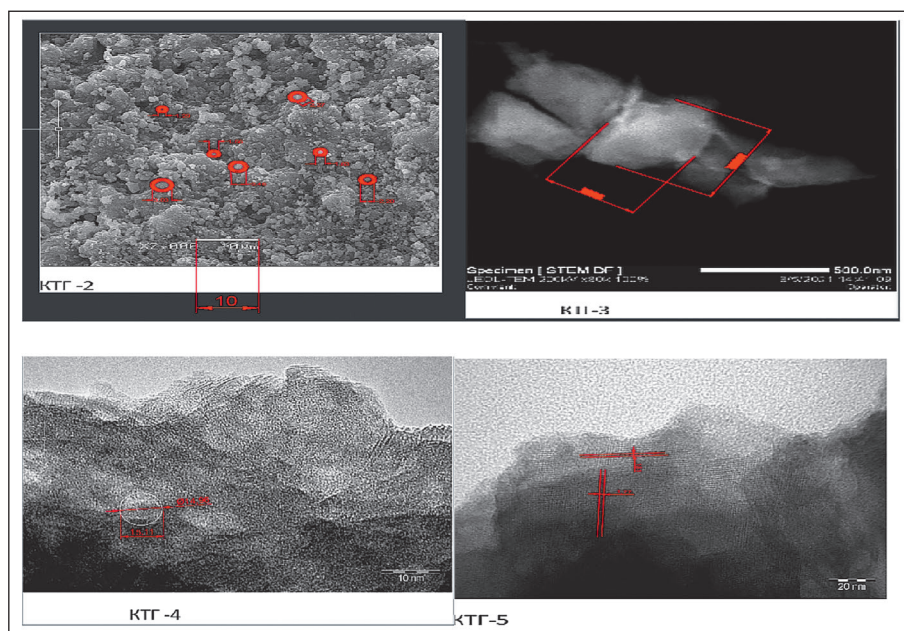


Рисунок 4 – Микрофотографии сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии катализаторов

руют гексагональную ячеичную структуру типа пчелиных сот, что дает представление об однородной морфологии цеолита. Образец цеолита имеет вид поликристаллов микронного размера, наблюдаются частицы микронного размера овальной формы.

Таким образом, на основании данных структурно-морфологических исследований образцов установлено, что введение цинка, лантана и фосфора в цеолитную структуру приводит к образованию различных по морфологии и элементному составу частиц. При этом по данным ПЭМ и СЭМ высокого разрешения обнаружено, что распределение элементов по объему цеолитного катализатора практически однородно, что обусловлено морфологией образующихся кристаллов.

Анализ результатов электронной микроскопии и термопрограммированной десорбции аммиака показывает, что на поверхности разработанных катализаторов кислотные центры сосуществуют с металлическими. Функционирование различных типов центров в каталитических процессах часто рассматривают как независимое, не принимая во внимание возможность совместного их воздействия на молекулу реагента. Бифункциональная природа действия исследуемых катализаторов, может обусловлена участием, как металл-содержащих активных центров (например, Zn, La), так и бренстедовских кислотных центров самого цеолита. Металлы находятся в различной степени окисления и могут быть закреплены как внутри цеолитных полостей, так и на их внешней стороне. Эти структуры могут функционировать и как льюисовские кислотные центры. Однако можно предположить, что именно одновременное их присутствие обеспечивает полифункциональность каталитической системы.

При переработке пропан-бутановой фракции изучены конверсия $C_3 - C_4$ -алканов в ароматические углеводороды, состав соединений, образующихся в результате

их превращений на цеолитсодержащих катализаторах, состав смеси, температура процесса и природа компонентов каталитической системы. Исследования этого процесса на немодифицированном катализаторе ZSM-Al₂O₃ показали образование ароматических УВ и газообразных продуктов. В жидкой фазе обнаружены бензол, толуол, этилбензол, ксилолы и C₈₊ – углеводороды (таблица 3).

Таблица 3 – Переработка пропан-бутановой фракции на катализаторе ZSM-Al₂O₃ (V=300ч⁻¹)

T _{опыта} , °C	400	450	500	550	600
Конверсия, %	73,7	82,7	86,3	92,3	90,6
Выход жидкой фазы, % мас	12,2	10,4	10,4	8,37	12,9
Селект. АрУ %	16,5	12,6	12,0	9,1	14,2
Состав жидкой фазы, % масс					
Бензол	10,3	15,6	19,5	22,3	30,0
Толуол	30,9	35,6	36,0	32,9	36,5
Этилбензол	15,3	14,5	12,9	12,3	9,6
Ксилолы	3,8	4,0	4,1	4,1	2,9
C ₅ -C ₆ углеводор.	16,6	8,1	2,3	1,7	4,7
C ₈₊	23,1	22,2	25,2	26,7	16,3

Суммарный выход ароматических углеводородов составляет 8,3 – 12,9 %, селективность по АрУ – от 9,1 (550 °C) до 14,2% (600 °C). В этих условиях усиливается крекинг с образованием C₁-C₂ углеводородов.

Сравнительный анализ результатов, полученных при переработке пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракции на КТГ-4 и КТГ-5, показывает, что выход образующихся ароматических углеводородов выше при превращении пропан-пропиленовой фракции.

Поведение катализаторов в процессах переработки легких углеводородов, в основном, зависит от структуры и состояния активных центров. В *таблице 4* приведены данные влияния свойств изученных катализаторов на выход ароматики.

Результаты исследования процесса переработки легких углеводородов на изученных катализаторах показывают, что наиболее высокий выход ароматических углеводородов характерен для катализатора Zn-La-P-ZSM-Al₂O₃ (*таблица 4*); с увеличением температуры от 400 до 600 °C конверсия возрастает с 16,8 (400 °C) до 81,4% (600), максимальная селективность по ароматическим углеводородам равна 81,4% (500 °C).

Заключение. Исследования показали, что наиболее эффективный модифицированный катализатор – Zn-La-P-ZSM-Al₂O₃ может быть рекомендован к опытно-пилотным испытаниям на НПЗ, где пропан-пропиленовая фракция используются в основном как технологическое топливо. Поскольку эти газы представляют промышленно важное сырье и более доступны, то в дальнейшем, использование модифицированных катализаторов позволит получать достаточно высокий выход ароматических углеводородов.

Таблица 4 – Сравнительная таблица данных переработки пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций


Катализатор	T _{опыта} , °C	Конверсия C ₃ , %	Выход жидкой фазы, % масс.	Селективность, АрУ, %
Пропан-бутановая фракция				
ZSM-Al ₂ O ₃	550	92,3	8,37	9,1
Zn-La-ZSM-Al ₂ O ₃	550	92,6	31,40	33,9
Zn-La-P-ZSM-HY-Al ₂ O ₃	550	70,6	30,80	32,3
Zn-La-P-ZSM-Al ₂ O ₃	550	80,0	43,60	62,1
Zn-La-P-ZSM-BETA (цеолит)-Al ₂ O ₃	550	94,9	14,90	62,1
Zn-La-P-ZSM-MCM-Al ₂ O ₃	550	87,1	18,64	21,4
Пропан-пропиленовая фракция				
Zn-La-ZSM-Al ₂ O ₃	550	99,5	26,3	26,2
Zn-La-P-ZSM-Al ₂ O ₃	550	88,3	59,1	66,9
Zn-La-P-ZSM-BETA (цеолит)-Al ₂ O ₃	550	74,5	15,2	20,4

Выводы:

– синтезированы катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов структурного типа ZSM-5, оптимизированы условия их синтеза и химический состав, обеспечивающие получение образцов с высокими качественными характеристиками и требуемыми каталитическими свойствами;

– показано, что модифицирование цеолитной матрицы активными компонентами, а именно, добавками Zn, La и P, приводит к значительному повышению активности гетерогенной системы ZSM-5 и селективности превращения углеводородов в реакциях ароматизации (62,1 %);

– исследовано влияние природы структурообразующего агента на физико-химические и каталитические свойства; установлено формирование частиц Zn, La и P с ZSM- Al₂O₃ различной морфологии, связанное с природой структурообразователя;

– изучено превращение пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций в ароматические углеводороды на синтезированных с разными источниками цеолитной матрицы. Показано, что селективность образования ароматических углеводородов на полученных образцах достигает 66,9 % при конверсии 88,3%. 

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Назаров Т.Э., Долматов Л.В. Развитие катализаторов гидрокрекинга // Башкирский химический журнал. – 2013. – Т. 20, № 2. – С. 119-124. [Nazarov T. E., Dolmatov L. V. Razvitiye katalizatorov gidrokrekinga // Bashkirskiy khimicheskii zhurnal. – 2013. – Т. 20, № 2. – С. 119–124.]
- 2 Капустин В.М., Ривкина Т.В. Катализ в процессах нефтепереработки. –М.: Химия, 2016. – 203 с. [Kapustin V.M., Rivkina T.V. Kataliz v protsessakh neftepererabotki. – М.: Khimiya, 2016. – 203 s.]

- 3 Колесников И.М. Катализ в нефтегазовой отрасли. – М.: ИЦ РГУ нефти и газа, 2013. – 484 с. [Kolesnikov I.M. Kataliz v neftegazovoy otrasli. – M.: ITS RGU nefiti i gaza. – 2013. – 484 s.]
- 4 Иванова И., Пономарева О., Андриако Е., Нестеренко Н. Инновации в области цеолитного катализа // Энергетическая политика. – 2021. – №6. – С. 68-79. [Ivanova I., Ponomareva O., Andriako Ye., Nesterenko N. Innovatsii v oblasti tseolitnogo kataliza // Energeticheskaya politika. – 2021. – №6. – S. 68-79.]
- 5 Дергачев А. А., Лapidус А. Л. Каталитическая ароматизация низших алканов // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2008. – Т. LII, № 4. – С. 15-22. [Dergachev A. A., Lapidus A. L. Kataliticheskaya aromatizatsiya nizshih alkanov // Zhurnal Rossijskogo himicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva. – 2008. – T. LII, № 4. – S. 15-22.]
- 6 Кузьмина Р.И. Технология переработки нефти и газа. – Саратов, 2010. – 254 с. [Kuz'mina R.I. Tekhnologiya pererabotki nefiti i gaza. – Saratov, 2010. – 254 s.]
- 7 Трапезникова Е.Ф., Смольников Т.В., Хафизов С.Р., Николаева Т.В., Нурисламова Р.Р. Перспектива применения цеолитсодержащих катализаторов в процессе алкилирования // Нефтегазовые технологии и аналитика. – 2018. – № 10. – С. 117-143. [Trapeznikova Ye.F., Smol'nikov T.V., Khafizov S.R., Nikolayeva T.V., Nurislamova R.R. Perspektiva primeneniya tseolitsoderzhashchikh katalizatorov v protsesse alkilirovaniya // Neftegazovyye tekhnologii i analitika. – 2018. – № 10. – S. 117-143.]
- 8 Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. – Новосибирск: Наука, 1992. – 225 с. [Paukshtis Ye.A. Infkrasnaya spektroskopiya v geterogennom kislotno osnovnom katalize. – Novosibirsk: Nauka, 1992. – 225 s.]
- 9 Швец В.Ф., Сапунов В.Н., Козловский Р.А. и др. Ароматизация пропан-бутановой фракции на катализаторе Zn, Cr -HZSM-5: кинетическое моделирование процесса // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55, № 6. – С. 487-494. [Shvets V. F., Sapunov V. N., Kozlovskiy R. A. i dr. Aromatizatsiya propan-butanovoy fraktsii na katalizatore Zn, Cr -HZSM-5: kineticheskoye modelirovaniye protsessa // Neftekhimiya. – 2015. – T. 55, № 6. – S. 487-494.]
- 10 Туктин Б.Т., Темирова А.М., Омарова А. А., Анисимов А.В. Ароматизация низкомолекулярных углеводородов на модифицированных цеолитных катализаторах // Химическая технология. – 2020. – №21. – С. 498 -505. [Tuktin B.T., Temirova A.M., Omarova A. A., Anisimov A.V. Aromatizatsiya nizkomolekulyarnykh uglevodorodov na modifitsirovannykh tseolitnykh katalizatorakh // Khimicheskaya tekhnologiya. – 2020. – №21. – S. 498 -505.]
- 11 Chen F., Hao J., Yu Y., Cheng D., Zhan X. The influence of external acid strength of hierarchical ZSM-5 zeolites on n-heptane catalytic cracking // Microporous and Mesoporous Materials. – 2022. – V. 330. – P. 111575-582.
- 12 Makeева Д.А., Куликов Л.А., Афокин М.И., Князева М.И., Караханов Э.А., Максимов А.Л. Получение ароматических углеводородов из синтез-газа: основы, проблемы, перспективы // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т 93, №7. – С. 93-107. [Makeyeva D.A., Kulikov L.A., Afokin M.I., Knyazeva M.I., Karakhanov E.A., Maksimov A.L. Polucheniye aromaticheskikh uglevodorodov iz sintez-gaza: osnovy, problemy, perspektivy // Zhurnal prikladnoy khimii. – 2020. – T. 93, №7. – S. 93-107.]
- 13 Туктин Б.Т., Тенизбаева А.С., Темирова А.М., Сайдилда Г.Т. Переработка n-алканов и бензиновых фракций на модифицированных цеолитных катализаторах // Известия НАН РК. Серия химической технологии. – 2021. – Т. 449, № 5-6. – С. 75-83. [Tuktin B.T., Tenizbaeva A.S., Temirova A.M., Sajdilda G.T. Pererabotka n-alkanov i benzinovykh frakcij na modifitsirovannykh ceolitnykh katalizatorah // Izvestiya NAN RK. Seriya himicheskoy tekhnologii. – 2021. – T. 449, № 5-6. – S. 75-83.]