

УДК 547.856.1

## РИФОРМИНГ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ

© 2021 г. Р. И. Кузьмина<sup>а</sup>, М. А. Заикин<sup>а</sup>, \*, В. О. Давыдов<sup>а</sup><sup>а</sup>Саратовский национальный исследовательский университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

\*e-mail: mixail-zaikin@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.10.2020 г.

После доработки 09.10.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Процесс каталитического риформинга является основным процессом получения ароматических углеводородов для приготовления автомобильных бензинов и выделения индивидуальных углеводородов. Сырьем каталитического риформинга при производстве автомобильных бензинов является прямогонная бензиновая фракция с температурой кипения 100–180°C. При снижении температуры кипения менее 100°C происходит увеличение циклогексана в сырьевой смеси, что приводит к высокому выходу бензола в стабильном катализате, содержание которого не должно превышать 1 об. % в товарном бензине согласно требованиям технического регламента Таможенного союза. В связи с этим фракцию с температурами кипения 62–100°C используют для получения бензол-толуол-ксилольной смеси, либо продают в качестве полуфабриката. Доля нефтеперерабатывающих заводов, работающих исключительно по топливному профилю, в настоящий момент снижается, однако производство бензинов может быть приоритетным направлением для конкретного предприятия, обеспечивающего регион в соответствии с потребностями. Для этого необходимо увеличение производительности установок каталитического риформинга, желательнее с сохранением общей производительности предприятия. С этой целью возможно рассмотреть переработку фракции 62–100°C. Среди современных технологических процессов активно исследуется процесс каталитической изомеризации фирмы НПП «Нефтехим». Альтернативой данной технологии может являться строительство блока риформинга фракции 62–100°C на существующих установках каталитического риформинга. Однако данная задача требует подбора технологических параметров и соответствующих катализаторов, обеспечивающих достаточный выход, конверсию и селективность процесса.

**Ключевые слова:** цеолитные катализаторы, Cr + V/ZSM-5, цеоформинг, *n*-гептан, циклогексан

**DOI:** 10.31857/S0040357121020056

### ВВЕДЕНИЕ

Ключевой целью переработки нефти и сопутствующих нефтепродуктов является увеличение степени переработки сырья. При этом важно минимизировать энергетические и материальные затраты при построении новых технологий и исследований катализаторов с высокой активностью [1].

В настоящее время особый интерес среди исследований наблюдается в области развития цеолитсодержащих каталитических систем в процессах переработки и нефтехимии [2, 3]. Из-за высокой активности, селективности в реакциях конверсии углеводородов, развитой удельной поверхности и уникальным молекулярно-ситовым и кислотным свойствам — они находят широкое применение в каталитическом риформинге, крекинге, гидрокрекинге, превращении спиртов в ценные компоненты химической промышленности [4].

Известна [5] работа по превращению *n*-гексана на модифицированных медью, цинком, железом цеолитах типа пентасил с соотношением  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 33$  при отсутствии водорода в реакционной среде.

Также известен способ [6] получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов  $\text{C}_6\text{--C}_{10}$  на модели двухстадийного процесса риформинга с применением высокоактивных цеолитов со структурой ZSM-5 (тип MFI) и ZSM-11 (тип MEL) при температурах контактирования 440–550°C и давлении 0.3–4.0 МПа в присутствии водородсодержащего газа.

Проводились работы [7] по двухстадийному риформингу гидроочищенной нефти 30–220°C с использованием цеолита ZSM-5 при температуре проведения процесса 500–650°C с отношением массового расхода катализатора к массовому расходу углеводородов от 5 до 30.

Известна работа [8] по изучению последовательного контактирования бензиновых фракций с цеолитсодержащим катализатором ZSM-5, ZSM-11 в присутствии водородсодержащего газа при повышенных температурах и избыточном давлении.

Актуальной работой [9] на сегодняшний день является изучение технологии разработанной НПП “Нефтехим” по превращению фракции компонентов 70–105°C на отечественном катализаторе СИ-4 с высокой избирательностью к гептановой фракции в основе проекта “Изомалк-4”.

Целью данной работы является:

1. Изучение селективности и степени превращения смеси *n*-гексана, *n*-гептана и циклогексана в соотношении 1 : 2 : 1 на цеолите типа ZSM-5 с силикатным модулем 40 без повышенного давления и минимальной объемной скорости.

2. Изучение селективности и степени превращения *n*-гексана на цеолите типа ZSM-5, модифицированного солями Сг и Вi, при повышенном давлении и минимальной объемной скорости в присутствии газа носителя.

3. Расширение ассортимента углеводородных фракций, применяемых в качестве сырья каталитического риформинга с целью получения компонентов автомобильных бензинов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Описание проведения эксперимента.** Лабораторные исследования проводились на двух различных установках: лабораторная установка проточного типа (рис. 1) и лабораторная установка с точной регулировкой (рис. 2).

Экспериментальный цикл включал следующие этапы:

- 1) активация катализатора в токе инертного газа;
- 2) установление параметров проведения процесса;
- 3) подача сырья в реактор и проведение каталитического превращения;
- 4) сбор продуктов превращения и их анализ;
- 5) регенерация катализатора в токе воздуха.

На лабораторной установке проточного типа была проанализирована следующая углеводородная смесь: *n*-гексан = 25 мас. %, *n*-гептан = 50 мас. %, циклогексан = 25 мас. %.

Эксперименты проводились в интервале температур каталитического риформинга 400–500°C.

На лабораторной установке с точной регулировкой был изучен процесс превращения *n*-гексана при избыточном давлении, минимальной объемной скорости подачи сырья и постоянной подаче инертного газа носителя азота. Температурный интервал исследования превращения *n*-гексана составил 300–500°C, давление 11.6 кгс/см<sup>2</sup>. Подача

инертного газа носителя в систему производилась из стационарного баллона через редуцирующий клапан. Испытываемый катализатор в объеме 5 см<sup>3</sup> загружали в вертикальный цилиндр, расположенный в средней части реактора. Температура процесса измерялась термопарой, опущенной в слой катализатора через стальную трубку.

Перед проведением каждого из экспериментов проводилась проверка герметичности системы, создавая избыточное давление инертного газа при последовательном перекрытии кранов и отводов и выдержкой не менее 10 мин с фиксацией изменения давления. Сбор жидких продуктов превращения производился в специальном сборнике, после охлаждения. Сбор газообразных продуктов превращения производился в герметичном газометре. Анализ жидких и газообразных продуктов проводился на газо-жидкостных хроматографах “Кристалл 5000” и “Кристалл 3000” соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

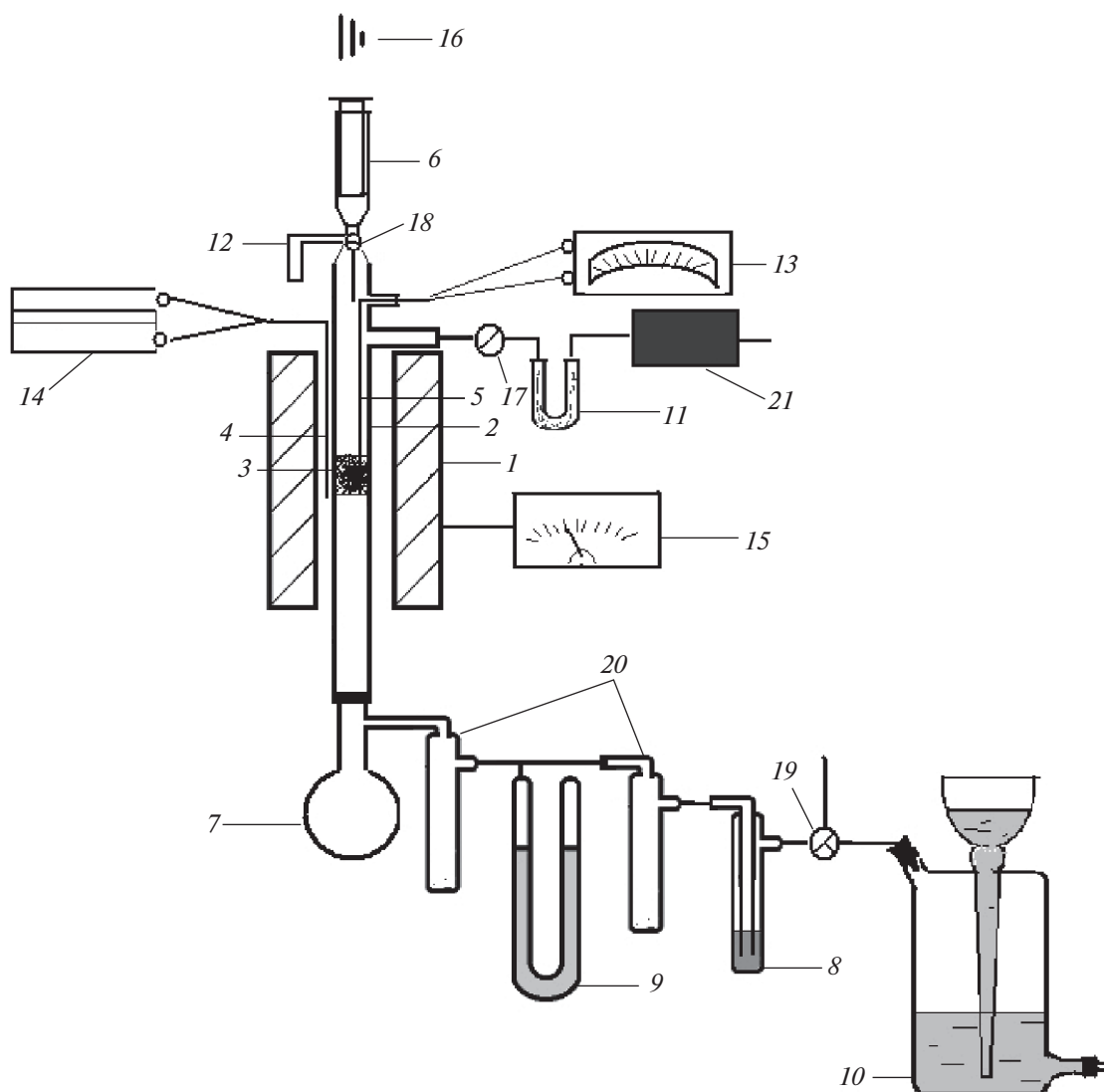
**Теоретический анализ.** Проведено исследование активности модифицированных и не модифицированных цеолитов в реакции каталитического риформинга модельных углеводородов.

На установке проточного типа определены основные направления превращения гексан-гептановой смеси на цеолите типа ZSM-5 при отсутствии водородсодержащего газа, отсутствии избыточного давления и максимально возможной объемной скорости. *n*-гексан, *n*-гептан и циклогексан составляют большую долю во фракции 62–100°C и являются модельными для данной фракции. При этом на данной лабораторной установке обеспечивается равномерная подача сырья при бесконечно возможном времени контакта сырья с катализатором, так как не используется газ носитель. Повышение температур более 500°C не целесообразно в связи с повышением крекинга. Результаты превращения модельной углеводородной смеси приведены в табл. 1.

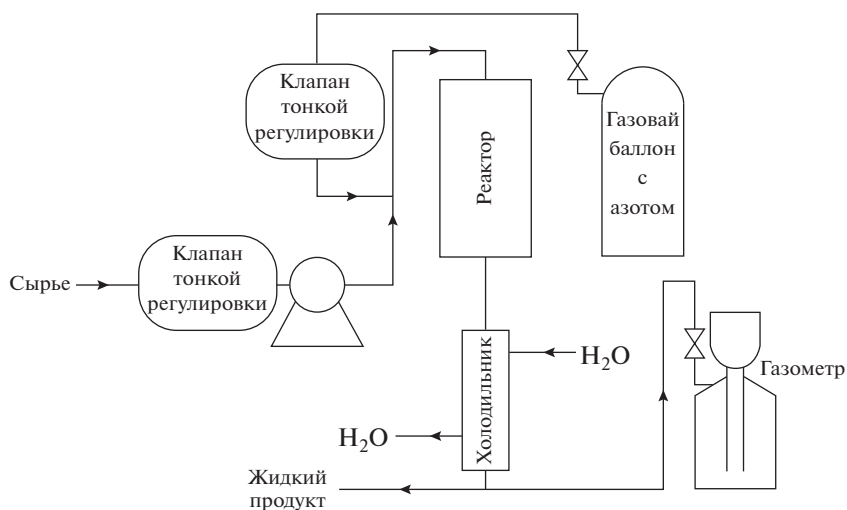
На лабораторной установке с точной регулировкой изучено направления превращения *n*-гексана на цеолите типа ZSM-5, модифицированного солями висмута и хрома в количестве 2 и 1 мас. % соответственно, при повышенных температурах, давлении и сокращении времени контакта сырья с катализатором. Исследования проводились в интервале температур от 300 до 500°C. Избыточное давление эксперимента составило 11.6 кгс/см<sup>2</sup>. Объемная скорость подачи составила 0.24 ч<sup>-1</sup>. Расчет производился по следующей формуле:

$$v = L/V,$$

где  $v$  – объемная скорость подачи, ч<sup>-1</sup>;  $L$  – расход сырья, см<sup>3</sup>/ч;  $V$  – объем катализатора см<sup>3</sup>.



**Рис. 1.** Схема лабораторной установки проточного типа: 1 – печь; 2 – реактор; 3 – катализатор; 4 – термопара печи; 5 – термопара реактора; 6 – шприц; 7 – приемник; 8 – барботер; 9 – манометр; 10 – газометр; 11 – осушительная колонка; 12 – отвод; 13 – гальванометр; 14 – потенциометр; 15 – лабораторный автотрансформатор; 16 – двигатель; 17, 18 – двухходовой кран; 19 – трехходовой кран; 20 – ловушки; 21 – компрессор.



**Рис. 2.** Схема лабораторной установки с точной регулировкой.

**Таблица 1.** Углеродородный анализ продуктов превращения модельной углеводородной смеси на установке проточного типа

| $T, ^\circ\text{C}$                         | 400   | 450   | 500   |
|---|-------|-------|-------|
| $A, \text{ мас. \%}$                        | 41.6  | 54.3  | 71.9  |
| Продукты превращения в жидком состоянии     |       |       |       |
| $G_{\text{Ar}}, \text{ мас. \%}$            | 42.7  | 70.5  | 75.8  |
| $G_{\text{Is}}, \text{ мас. \%}$            | 15.8  | 19.7  | 12.9  |
| $G_{\text{Alk}}, \text{ мас. \%}$           | 22.0  | 1.6   | 1.8   |
| $G_{\text{O1}}, \text{ мас. \%}$            | 2.6   | 0.4   | 0.4   |
| $G_{\text{Cyc}}, \text{ мас. \%}$           | 8.6   | 1.2   | 0.3   |
| $G_{\text{Ox}}, \text{ мас. \%}$            | 0.2   | 0     | 0     |
| Не идентифицировано, мас. %                 | 8.0   | 6.6   | 8.7   |
| $\Sigma \text{ мас. \%}$                    | 99.9  | 100.0 | 99.9  |
| Продукты превращения в газовом состоянии    |       |       |       |
| $\text{N}_2, \text{ об. \%}$                | 9.0   | 6.8   | 4.0   |
| $\text{H}_2, \text{ об. \%}$                | 3.3   | 8.0   | 6.5   |
| $\text{CH}_4, \text{ об. \%}$               | 5.8   | 14.0  | 22.0  |
| $\text{C}_2\text{H}_4, \text{ об. \%}$      | 5.7   | 15.8  | 2.0   |
| $\text{C}_2\text{H}_6, \text{ об. \%}$      | 10.8  | 0     | 24.6  |
| $\text{C}_3\text{H}_6, \text{ об. \%}$      | 55.7  | 49.1  | 37.4  |
| $\text{C}_3\text{H}_8, \text{ об. \%}$      | 0.3   | 0     | 0.3   |
| $\text{C}_4 + i\text{-C}_4, \text{ об. \%}$ | 9.4   | 6.3   | 3.2   |
| $\Sigma, \text{ об. \%}$                    | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

Данная объемная скорость является низкой для промышленного процесса каталитического риформинга на платинорениевых катализаторах и выбрана в качестве минимальной для проведения лабораторных испытаний.

Кратность циркуляции азот : углеводород = 165 и определялась по следующей формуле:

$$K = W/L,$$

где  $K$  – кратность циркуляции;  $W$  – расход азота,  $\text{см}^3/\text{ч}$ ;  $L$  – расход сырья,  $\text{см}^3/\text{ч}$ .

Результаты превращения  $n$ -гексана на модифицированном цеолите приведены в табл. 2.

Классическими катализаторами риформинга являются алюмооксидные катализаторы с нанесенными на их поверхность платиной и рением, промотированные хлором. Хлор обеспечивает до-

статочную активность кислотных центров в каталитическом превращении. При этом цеолиты изначально обладают кислотной активностью и вступают в реакции крекинга и изомеризации. Они также обладают развитой пористой структурой и, соответственно, высокой удельной поверхностью. Нанесение металлов висмута и хрома производилось для усиления металлической функции и создание бифункциональности катализатора в соответствии с проведенными ранее работами [10].

Из табл. 1 видно, что при исследовании модельной смеси углеводородов на установке проточного типа с ростом температуры наблюдается увеличение степени превращения до 71.9%. Расчет степени превращения ( $A, \text{ мас. \%}$ ) производился следующим образом:

$$A = \left( \sum(\text{продуктов превращения}) - \sum(\text{n-гексан, n-гептан, циклогексан}) \right) / \sum(\text{продуктов превращения}) \cdot$$

**Таблица 2.** Углеводородный анализ продуктов превращения *n*-гексана на установке точной регулировки

| <i>T</i> , °C                                     | 300   | 350   | 400  | 450  | 500   |
|---|-------|-------|------|------|-------|
| <i>A</i> , мас. %                                 | 11.1  | 20.6  | 48.8 | 65.0 | 81.3  |
| Продукты превращения в жидком состоянии           |       |       |      |      |       |
| <i>G</i> <sub>Ar</sub> , мас. %                   | 0.1   | 0.4   | 5.9  | 15.3 | 31.6  |
| <i>G</i> <sub>Is</sub> , мас. %                   | 2.4   | 2.5   | 8.9  | 10.7 | 10.7  |
| <i>G</i> <sub>Alk</sub> , мас. %                  | 91.8  | 84.3  | 69.3 | 55.8 | 43.1  |
| <i>G</i> <sub>O1</sub> , мас. %                   | 1.6   | 3.9   | 6.6  | 5.4  | 4.1   |
| <i>G</i> <sub>Cyc</sub> , мас. %                  | 0.6   | 0.5   | 1.6  | 6.6  | 1.0   |
| <i>G</i> <sub>Ox</sub> , мас. %                   | 0     | 0     | 0    | 0    | 0     |
| Не идентифицировано, мас. %                       | 3.4   | 8.5   | 7.5  | 6.0  | 9.5   |
| $\Sigma$ , мас. %                                 | 100.0 | 100.0 | 99.8 | 99.8 | 100.0 |
| Продукты превращения в газовом состоянии          |       |       |      |      |       |
| N <sub>2</sub> , об. %                            | 4.7   | 3.3   | 10.4 | 4.9  | 6.5   |
| H <sub>2</sub> , об. %                            | 0     | 0     | 0.6  | 7.2  | 6.0   |
| CH <sub>4</sub> , об. %                           | 0     | 0     | 6.1  | 5.7  | 55.3  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , об. %             | 0     | 8.7   | 2.6  | 8.1  | 9.4   |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , об. %             | 0     | 0     | 0    | 0    | 4.0   |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , об. %             | 49.7  | 54.0  | 63.8 | 60.3 | 16.6  |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , об. %             | 18.6  | 2.6   | 0    | 0    | 0.7   |
| C <sub>4</sub> + <i>i</i> -C <sub>4</sub> , об. % | 27.0  | 31.4  | 16.5 | 13.8 | 1.5   |
| $\Sigma$ , об. %                                  | 95.3  | 96.7  | 89.6 | 95.1 | 93.5  |

При температуре 450°C наблюдается высокая доля ароматических соединений в продуктах превращения – 70.5 мас. %, изомерных углеводородов – 19.7 мас. % и водорода – 8 мас. %, потребность которого постоянно возрастает в связи с развитием гидрогенизационных процессов. При этом из табл. 3 видно, что основную долю ароматических соединений составляют толуол и ксилол, ограничение которых в смесевых автомобильных бензинах не более 35 об. %.

Данная температура является оптимальной для превращения гексан-гептановой смеси, так как доля изомерных углеводородов при 450°C также максимальна на данном цеолите. Селективность реакции изомеризации и ароматизации составила 19.7 и 70.5% соответственно. Расчет селективности производился следующим образом:

$$S_{Ar} = \sum G_{Ar} / \sum_{(жидких\ продуктов\ превращения)}$$

$$S_{Iz} = \sum G_{Iz} / \sum_{(жидких\ продуктов\ превращения)}$$

где *S* – селективность соответствующей реакции; *G*<sub>Ar</sub> – массовое содержание ароматических углеводородов, мас. %; *G*<sub>Iz</sub> – массовое содержание углеводородов изомерного строения, мас. %.

Однако на лабораторной установке проточного типа отсутствует возможность регулировки времени контакта углеводорода с катализатором. В связи с этим время контакта максимально, что значительно увеличивает вклад реакции каталитического крекинга в процесс превращения гексан-гептановой смеси. Индекс крекинга для температуры 450°C, определяемый как отношение суммы углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub> к сумме углеводородов C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>, крайне низок и составляет 0.3, что говорит о распаде молекул *n*-гексана и *n*-гексадекана на пропан и бутан. При этом выход газов более 70%, что является крайне высоким показателем.

Для снижения времени контакта углеводорода с катализатором и приведения давления на лабораторной установке ближе к промышленным условиям проведен ряд опытов на установке с точной регулировкой.

Из табл. 2 видно, что максимальная степень превращения достигается также при 500°C. Массовая доля аренов в продуктах превращения значительно снизилась по сравнению с установкой проточного типа до 31.6 мас. % при 500°C. При этом снижение доли углеводородов изомерного

**Таблица 3.** Детальный углеводородный состав жидких продуктов превращения на установке проточного типа при 450°C

| <i>n</i> | $G_{\text{Алк}}$ , мас. % | $G_{\text{Is}}$ , мас. % | $G_{\text{Ар}}$ , мас. % | $G_{\text{Сyc}}$ , мас. % | $G_{\text{Оl}}$ , мас. % | $G_{\text{Оx}}$ , мас. % | Не идентифицировано, мас. % |
|----------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 3        | 0.2                       | 0.0                      | 0.0                      | 0.0                       | 0.0                      | 0.0                      |                             |
| 4        | 0.0                       | 0.0                      | 0.0                      | 0.0                       | 0.2                      | 0.0                      |                             |
| 5        | 0.1                       | 0.2                      | 0.0                      | 0.0                       | 0.1                      | 0.0                      |                             |
| 6        | 0.2                       | 0.1                      | 11.4                     | 0.2                       | 0.0                      | 0.0                      |                             |
| 7        | 0.0                       | 0.0                      | 40.8                     | 0.2                       | 0.0                      | 0.0                      |                             |
| 8        | 0.0                       | 0.0                      | 12.2                     | 0.0                       | 0.0                      | 0.0                      |                             |
| 9        | 0.1                       | 19.3                     | 1.5                      | 0.3                       | 0.0                      | 0.0                      |                             |
| 10       | 0.1                       | 0.0                      | 0.3                      | 0.0                       | 0.0                      | 0.0                      |                             |
| 11       | 0.0                       | 0.1                      | 2.9                      | 0.5                       | 0.0                      | 0.0                      |                             |
| 12       | 0.0                       | 0.0                      | 1.5                      | 0.0                       | 0.0                      | 0.0                      |                             |
| 13       | 0.0                       | 0.0                      | 0.0                      | 0.0                       | 0.0                      | 0.0                      |                             |
| 14       | 0.4                       | 0.0                      | 0.0                      | 0.0                       | 0.0                      | 0.0                      |                             |
| 15       | 0.0                       | 0.0                      | 0.0                      | 0.0                       | 0.0                      | 0.0                      |                             |
| 16       | 0.4                       | 0.0                      | 0.0                      | 0.0                       | 0.0                      | 0.0                      |                             |
| $\Sigma$ | 1.6                       | 19.7                     | 70.5                     | 1.2                       | 0.4                      | 0.0                      | 6.6                         |

строения не так значительно – на 5 мас. %, что говорит о возможности дальнейшего использования полученной смеси для приготовления автомобильных бензинов либо применения ее в качестве рецикла и повторного превращения на каталитической системе. Также преимуществом является то, что в данной работе в качестве “циркуляционного” газа используется инертный азот, заменяющий водородсодержащий газ, производство которого достаточно затруднено. Главное требование, которое применяется к инертному газу носителю – отсутствие влаги и механических примесей, так как цеолиты чувствительны к содержанию влаги.

Нанесение на поверхность металлов висмута и хрома усилило металлическую функцию катализатора, что позволило сохранить довольно высокие показатели реакций ароматизации, изомеризации и дегидроциклизации даже при высоких температурах и относительно низкой объемной скорости 0.24 ч<sup>-1</sup>. Реакция крекинга также вносит существенную роль в каталитический процесс риформинга, однако даже при высоком времени пребывания углеводородов в зоне реакции выход продуктов превращения (отношение жидких продуктов превращения к общему количеству собранного продукта) достигает 69 мас. % при 450°C.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение превращения *n*-гексана на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных солями висмута и хрома в количестве 2 и 1 мас. % соответствен-

но, и изучение превращения гексан-гептановой смеси на немодифицированных цеолитах ZSM-5 показало, что цеолитные системы активно участвуют в реакциях крекинга, изомеризации и ароматизации. Все исследования проводились при отсутствии водородсодержащего газа, что исключает участие циркуляционного водорода в каталитических реакциях. При этом при риформинге гексан-гептановой смеси на установке проточного типа наблюдается высокий выход ароматических углеводородов: 70–75 мас. % жидкого продукта при температурах 450–500°C. Нафтеновые углеводороды полностью превращаются в ароматические. Доля парафиновых углеводородов в жидком продукте не превышает 2 мас. %. Однако большинство парафиновых углеводородов вступает в реакцию крекинга, в связи с чем выход жидких продуктов при данных температурах составляет всего 30 мас. %, что крайне мало.

В случае риформинга *n*-гексана на цеолите, модифицированном солями висмута и хрома, при повышении объемной скорости подачи до 0.24 ч<sup>-1</sup> и установлении кратности азот : *n*-гексан = 165 наблюдается также протекание реакции ароматизации (выход ароматических углеводородов достигает 31 мас. % от жидких продуктов), реакции изомеризации даже при высоких температурах 500°C (выход от жидких продуктов 10 мас. %). При этом увеличивается выход жидких продуктов до 69%, что говорит о снижении доли реакции крекинга. Это подтверждает увеличение доли парафиновых углеводородов (43 мас. % при 500°C) в жидких продуктах реакции. Повышения степени

превращения парафиновых углеводородов, при подавлении реакции крекинга, можно добиться поэтапным риформингом, как это осуществляется в промышленном оформлении на существующих установках риформинга со стационарным слоем.

Главным преимуществом может являться исключение использования дорого водородсодержащего газа и применения драгоценных металлов в катализаторах процесса риформинга. Влияние металлических центров висмута и хрома в реакционной зоне заметно в повышении содержания углеводородов олефинового ряда до 6.6 мас. % при 400°C.

Работа выполнена на катализаторе ZSM-5, предоставленном компанией ЗАО “Нижегородские сорбенты”.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

|          |  |
|----------|--|
| <i>A</i> | степень превращения, мас. %                              |
| <i>G</i> | массовое содержание продукта превращения в смеси, мас. % |
| <i>K</i> | кратность циркуляции                                     |
| <i>L</i> | расход сырья, см <sup>3</sup> /ч                         |
| <i>n</i> | количество углеродных атомов в соединении                |
| <i>S</i> | селективность химической реакции                         |
| <i>T</i> | температура, °C  |
| <i>V</i> | объем катализатора, см <sup>3</sup>                      |
| <i>W</i> | расход азота, см <sup>3</sup> /ч                         |
| <i>v</i> | объемная скорость подачи, ч <sup>-1</sup>                |

### ИНДЕКСЫ

|     |                                  |
|-----|----------------------------------|
| Alk | парафины                         |
| Ar  | ароматические углеводороды       |
| Cus | нафтены                          |
| Is  | углеводороды изомерного строения |
| OI  | олефины                          |
| Ox  | оксигенаты                       |

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Имашев У.Б., Тюрин А.А., Удалова Е.А.* Особенности развития процесса каталитического риформинга в России // Башк. хим. журн. 2010. Т. 44. № 4. С. 184.
2. *Zelenskaya E.A., Zelenskaya T.V.* Investigating sweetening low octane HC fracturing process with organically modified zeolite catalysts // Ekspozitsiya Neft Gaz. 2012. № 6. P. 24. [*Зеленская Е.А., Зеленская Т.В.* Исследование процесса облагораживания низкооктановых углеводородных фракций на органически модифицированных цеолитных катализаторах // Экспозиция Нефть Газ. 2012. № 6. С. 24.]
3. *Кузьмина Р.И., Заикин М.А., Манин С.Д., Мендагалиева Д.Р.* Повышение активности промышленного катализатора изомеризации парафиновых углеводородов // Изв. Саратов. ун-в. Нов. сер. Сер. Хим. Биол. Экол. 2017. Т. 17. № 1. С. 24.
4. *Erofeev V.I., Khomyakov I.S., Egorova L.A.* Production of high-octane gasoline from straight-run gasoline on ZSM-5 modified zeolites // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 1. P. 71. [*Ерофеев В.И., Хомяков И.С., Егорова Л.А.* Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов на модифицированных цеолитах ZSM-5 // Теор. осн. хим. технол. 2014. Т. 48. № 1. С. 77.]
5. *Mamedov S.E., Akhmedova N.F., Mirzaliyeva S.E., Mirzai D.I., Akhmedov E.I., Azmamedova K.H.M., Dadasheva S.S.* Conversion of n-hexane and straight-run gasoline over modified pentasil zeolites // Oil Gas Chem. 2018. № 1. P. 33. [*Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Мирзалиева С.Э., Мирзай Д.И., Ахмедов Э.И., Азмamedова Х.М., Дадашева С.С.* Превращение n-гексана и прямогонной бензиновой фракции на модифицированных пентасилах // НефтеГазХимия. 2018. № 1. С. 33.]
6. *Степанов В.Г.* Способ получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов. Пат. 2704006 РФ. 2019.
7. *Фанже Б., Кудиль А., Паго А., Корруайе Р., Фернандес Ж.* Способ получения легких олефинов и ВТХ с применением установки каталитического крекинга, обрабатывающей тяжелое сырье типа VGO глубокой гидроочистки, в комбинации с установкой каталитического риформинга и ароматическим комплексом, обрабатывающим сырье типа нефти. Пат. 2672913 РФ. 2018.
8. *Степанов В.Г., Нуднова Е.А., Воробьев Ю.К.* Способ риформинга бензиновых фракций. Пат. 2672882 РФ. 2018.
9. *Горелов Д.А., Сариллов М.Ю.* Реконструкция установки каталитической изомеризации с целью вовлечения в процесс гептан-октановой фракции // Уч. зап. КнАГТУ. 2019. № II-1(38). С. 50.
10. *Kuz'mina R.I., Zaikin M.A., Manin S.D.* Conversion of n-hexane on layer-by-layer loading zeolite-containing catalysts // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 3. P. 370. [*Кузьмина Р.И., Заикин М.А., Манин С.Д.* Превращение n-гексана при послонной загрузке цеолитсодержащих катализаторов // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 3. С. 282.]