

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА



ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И
БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИИ

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: «КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ПАРАФИНА НА
МОДИФИЦИРОВАННОЙ СУПЕРКИСЛОТОЙ ПРИРОДНОМ ЦЕОЛИТЕ»

по образовательной программе 5В012000 – «Профессиональное
обучение»

Выполнил выпускник:

Инжинова Е.Б.

Научный руководитель:

к.х.н., ассоц. профессор Мухамедова Р.Ф.

Нормоконтролер:

тьютор Мырзабекова Ш.У.

Алматы 2019

РЕФЕРАТ

Данная дипломная работа содержит 28 страниц, 3 иллюстраций, 4 таблицы и 47 использованных литературных источников.

Целью работы является изучение влияния модифицированного природного цеолита суперкислотой в частности гетерополикислотой при крекинге парафинов в длинноцепные α -олефины. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: активация цеолита, получение модифицированного природного цеолита, изучение влияние температуры крекинга на степень превращения парафинов.

В результате проведенных экспериментов доказана, преимущества использования цеолитных катализаторов в процессе каталитического крекинга.

ABSTRACT

This thesis contains 28 pages, 3 illustrations, 4 tables and 47 used literary sources.

The aim of the work is to study the effect of modified natural zeolite by superacid in particular by heteropolyacid during the cracking of paraffins to long-chain α -olefins. To achieve this goal, the following tasks were solved: activation of zeolite, obtaining a modified natural zeolite, studying the effect of cracking temperature on the degree of paraffin conversion.

As a result of the conducted experiments, it was proved that the advantages of using zeolite catalysts in the process of catalytic cracking.

РЕФЕРАТ

Бұл дипломдық жұмыс 28 беттен, 3 суреттен, 4 кестеден және 47 қолданылған әдебиеттен тұрады.

Жұмыстың мақсаты - модификацияланған табиғи цеолиттің суперқышқылының әсері, әсіресе парафиндердің ұзын тізбекті α -олефиндеріне дейін крекинг кезінде гетерополиқышқылың зерттеу. Осы мақсатқа жету үшін келесі міндеттер шешілді: цеолитты белсендендіру, модификацияланған табиғи цеолит алу, крекинг температурасының парафинның айналу дәрежесіне әсерің зерттеу.

Жүргізілген эксперименттердің нәтижесінде каталитикалық крекинг кезінде цеолит катализаторларын қолданудың артықшылықтары дәлелденді.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1. Обзор литературы	
1.1 Природные цеолиты в крекинге остаточного углеводородного сырья	7
1.2 О механизме каталитического крекинга на цеолите	9
1.3 Цеолитные катализаторы	10
2 Экспериментальная часть	13
2.1 Устройство, установка и методики проведения каталитического крекинга парафинов	13
2.2 Установка и методика приготовления кислотоактивированных образцов природного цеолита	14
2.3 Приготовление катализатора	15
3. Результаты экспериментов и их обсуждение	16
3.1. Методика ИК– спектроскопических исследований	16
3.2 Результаты рентгено-фазового анализа кислотных свойств полученного катализатора	17
3.3 Исследование кислотных свойств поверхностей цеолитных катализаторов крекинга	18
3.4 Исследование крекинга парафинов на катализаторе	19
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	24
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	25

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Кл	– клиноптилолит
НКл	– клиноптилолит обработанный соляной кислотой
ГПК/НКл	– клиноптилолит модифицированный 1,75 н раствором соляной кислоты
PW_{12} -ГПК ($H_3PW_{12}O_{40}$ $\cdot 12H_2O$)	– гетерополикислота 12 вольфрамового ряда
PMo_{12} - ГПК/НКл-1	– клиноптилолит модифицированный сначала 1,75 н раствором соляной кислоты, затем раствором молибденовой гетерополикислоты
ИКС	– инфракрасная спектроскопия
РФА	– рентгенофазовый анализ
ГПК	– гетерополикислота

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время переработка попутных газов нефтедобычи и жирных газов нефтепереработки дает ряд важных веществ для промышленности. К ним относятся, прежде всего, водород, синтез-газ, из которого получают практически весь спектр органических соединений, и простейшие олефины. Необходимость этих веществ для современной цивилизации не нуждается в обосновании.

Казахстан обладает значительными ресурсами природных и попутных нефтяных газов, однако, природные и попутные нефтяные газы в лучшем случае используются в виде топлива для выработки электроэнергии и тепла. Значительная часть попутного газа просто сжигается в факелах, что наносит ощутимый вред окружающей среде.

Для эффективного использования попутных газов нефтедобычи и жирных газов нефтепереработки необходимы новые катализаторы и технологии их переработки. Самым эффективным методом переработки является метод каталитического крекинга.

Кислотная природа катализатора играет принципиальную роль в крекинге углеводородного сырья. Однако, сведений по применению гетерополикислоты в крекинге немногочисленны, при этом крекирующие свойства модифицированных гетерополикислотой природных цеолитов практически не исследованы, поэтому целью настоящей работы является изучение влияния модифицированного природного цеолита суперкислотой в частности гетерополикислотой при крекинге парафинов в длинноцепные α -олефины.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи.

- Активация цеолита
- Получение модифицированного природного цеолита
- Изучение влияние температуры крекинга на степень превращения парафинов

Научная новизна работы.

- Найдены закономерности модифицирования природного цеолита Шанканайского месторождения минеральными и органическими кислотами.
- Созданы катализаторы крекинга парафинов для синтеза длинноцепных α -олефинов из модифицированных цеолитов

Практическая ценность работы заключается в том, что результаты можно использовать для получения катализаторов переработки углеводородного сырья используется природный цеолит Шанканайского месторождения. Разработаны катализаторы крекинга парафинов для синтеза длинноцепных α -олефинов нанесением гетерополикислот на природный цеолит, который может работать длительное время в режиме реакция – регенерация. Процесс идет при более низких температурах, чем термический

крекинг, продукты крекинга парафина можно использовать для получения базовых масел.

1. Обзор литературы

1.1 Природные цеолиты в крекинге остаточного углеводородного сырья

В мировой практике для углубленной переработки нефти находят применение как термические, так и каталитические процессы. Однако предпочтение отдается каталитическим процессам, позволяющим получать не только дополнительное количество светлых нефтепродуктов, но и регулировать их углеводородный состав. Каталитические процессы непрерывно совершенствуются как в технологии, так и в области разработки катализаторов [1–4].

В [1] приведен обзор современного состояния развития каталитического крекинга в России и рассмотрены актуальные направления модернизации процесса, имеющиеся зарубежные и отечественные технологии. Современное состояние и перспективы развития процессов каталитич. крекинга в Китае и за его пределами, а также их перспективы обсуждены [2].

Согласно [3,4] для вовлечения в переработку утяжеленных и остаточных видов сырья, в том числе мазута и гудрона, необходимо решить комплекс научно-технических проблем, важнейшей из которых является устранение дезактивирующего влияния на катализатор тяжелых металлов, содержащихся в остатках.

В настоящее время в каталитических процессах, особенно в нефтехимии широкое применение нашли цеолитные катализаторы [5,6,7]. По сравнению с другими алюмосиликатными катализаторами цеолиты обладают более высокой активностью, селективностью, высокой термостойкостью в переменных средах и устойчивостью к каталитическим ядам [7]. Состав их можно варьировать в широких пределах, поскольку подвижность катионов в решетке цеолитов позволяет модифицировать их путем замены каталитически менее активных катионов более активными [5].

Промышленными катализаторами крекинга тяжелых остатков нефтепереработки и другого остаточного нефтяного сырья являются синтетические цеолиты. Широкое применение в катализе. Получили промышленные цеолитные катализаторы типа ZSM-5 [8]. При изучении каталитического крекинга индивидуальных парафинов наиболее часто в качестве исходного вещества используется н-гексадекан.

Авторы [9] показали, что крекерирующая активность катализатора обусловлена концентрацией сильных поверхностных протонных и апротонных центров в цеолите. Выход кокса определяется долей апротонных центров в цеолите и возрастает с увеличением их концентрации.

Следует отметить, что промышленному использованию синтетических цеолитов в катализе посвящено значительное число исследований, данные же

по каталитическим свойствам природных цеолитов и их применению в различных процессах описаны не достаточно и практически не систематизированы, хотя их каталитические свойства давно открыты и запатентованы на их основе катализаторы крекинга, окисления и других процессов [6,10,11].

Среди синтетических цеолитов число высококремнистых цеолитов ограничено, часть из них являются аналогами природных минералов, чем и определяется общность областей их использования. В связи с этим, с синтетическими кристаллическими алюмосиликатами все более широкое применение в качестве катализаторов находят природные цеолиты [12,13-23]. Однако, в настоящее время насчитывается небольшое количество природных высококремнистых цеолитов с устойчивой структурой, представляющих практическую ценность.

К природным цеолитам относится клиноптилолит $(K_2Na_2Ca)_3 [Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 20H_2O$ ((Na, K) $_4CaAl_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O$), гейландит (Na, K) $Ca_4[Al_9Si_{27}O_{72}] \cdot 24H_2O$, филлипсит $K_2(Ca_{0.5}Na)_4[Al_6Si_{10}O_{32}] \cdot 12H_2O$, ломонтит $Ca_4[Al_8Si_{16}O_{48}] \cdot 16H_2O$, морденит $(Na_2K_2Ca)_4[Al_8Si_{40}O_{96}] \cdot 28H_2O$, эрионит $NaK_2Mg, Ca_{1.5}[Al_8Si_{28}O_{72}] \cdot 28H_2O$, шабазит $(Ca, Na_2)_2[Al_4Si_8O_{24}] \cdot 12H_2O$, феррьерит

$(Na, K) Mg_2Ca_{0.5}[Al_8Si_{30}O_{72}] \cdot 20H_2O$ и др.

Авторы [19] считают, что преимуществом природного клиноптилолита по сравнению с синтетическим цеолитом является то, что он не обладает полимеризующей способностью по отношению к олефиновым углеводородам, что дает возможность применения их в качестве катализаторов для высокотемпературного разложения низкооктановых парафинистых бензиновых фракций с целью получения газообразных олефиновых углеводородов и для реакции дегидратации этанола при температуре 360° С. Для этих процессов получены модифицированные щелочными и щелочноземельными металлами формы природного минерала. Приведенные данные свидетельствует о возможности применения клиноптилолита в различных модифицированных формах в качестве активных и селективно действующих катализаторов [24,25].

Показано[26], что катализаторы на таких носителях имеют высокую селективность к изомеризации олефинов, переносу водорода и образованию ароматических углеводородов. Присутствие слабых кислот Льюиса сдвигает равновесие в сторону образования олефинов. Сильные кислоты усиливают крекинг и перенос атомов водорода. Кислоты Бренстедта усиливают ароматизацию олефинов.

Рассмотрено улучшение процесса конверсии углеводородов при применении суперкислотного катализатора на основе WO_3 и ZrO_2 [449]. Гетерополианионы (ГПА) содержат мостиковые связи М-О-М, которые образуют октаэдры MO_6 , соединенные между собой вершинами, ребрами или (реже) гранями. В структуре ГПА существует четыре атома кислорода разного окружения: один терминальный, два мостиковых и один внутренний. Атомы М в гетерополианионе можно заместить другими атомами. В анионе Кеггина

часто замещают молибден или ванадий. Катионом в гетерополисоединении могут быть H^+ , K^+ , Cs^+ и др [27-29].

К природным цеолитам, представляющим практическую ценность, относится клиноптилолит, промышленные разработки которого проводятся в Казахстане в больших масштабах.

1.2 О механизме каталитического крекинга на цеолитах

Имеется ряд работ, посвященных изучению механизма каталитического крекинга алканов на цеолитах [30,31,32,33-35].

Поскольку твердые парафины представляют собой смеси алканов различной молекулярной массы от C_{20} и выше, механизм и основные закономерности крекинга парафинов, как правило изучают на индивидуальных модельных соединениях, чаще на индивидуальных парафинах – н-гексане, н-додекане, н-гексадекане и др. Исследование крекинга индивидуальных углеводородов совершенно необходимо для понимания и изучения основ механизма. Однако такие исходные вещества весьма далеки от типичных сложных систем, используемых в качестве промышленного сырья. Даже эти углеводороды дают сложные смеси продуктов. А при переходе к высшим углеводородам составы продуктов еще более усложняются, что приводит к аналитическим трудностям при их определении.

При осуществлении каталитического крекинга происходит ряд последовательно-параллельных реакций, в которых участвуют как молекулы исходного сырья, так и молекулы, образующиеся в ходе реакции. В условиях каталитического крекинга термодинамически вероятно протекание большого числа различных реакций. Следует учитывать, что углеводороды (за исключением метана) имеют положительную энтальпию образования (ΔG) при температурах выше $227^\circ C$ (термодинамическое равновесие благоприятствует их разложению на углерод и водород). Все реакции крекинга эндотермичны, поэтому при повышении температуры скорости реакций крекинга возрастают. В зависимости от условий крекинга (тип сырья, массовая скорость, катализатор, температура, давление, время контакта и др.) соотношение скоростей реакций меняется, что отражается на конверсии сырья, выходе и химическом составе продуктов. Механизм большинства реакций каталитического крекинга качественно описывается в рамках карбоний-ионного механизма. Учет химических превращений, происходящих при каталитическом крекинге тяжелого нефтяного сырья, которое отличается многокомпонентным составом, сложен, поэтому ограничиваются рассмотрением схем, учитывающих основное направление и результирующий эффект крекинга.

В литературе широко используется предположение о том, что превращение углеводородов на твердых катализаторах по кислотно-

основному механизму протекает через образование на поверхности промежуточной короткоживущей частицы с высокой реакционной способностью – карбоний-иона. Однако не решены вопросы о способе образования карбониевых ионов на поверхности цеолитов и об особенностях поведения ионов карбония в полостях в процессе каталитических реакций. В отличие от работ, направленных на выяснение природы активных центров, кинетические исследования механизмов каталитических реакций на цеолитах, в которых рассматриваются вопросы адсорбции и встречной диффузии молекул в полостях и каналах, значительно менее многочисленны [12].

Обзор литературных и патентных данных показывает, что тяжелое сырье подвергается крекингу практически с единственной целью получения бензина. Однако не менее ценными целевыми продуктами являются индивидуальные углеводороды и их смеси, используемые в нефтехимическом синтезе в качестве мономеров.

Получение депрессорных добавок, облагораживающих свойства высоковязких нефтей, синтез поверхностно-активных соединений для приготовления буровых растворов, производство синтетических высокоиндексных смазочных масел невозможно без использования длинноцепных α -олефинов с концевой двойной связью, обладающих высокой реакционной способностью. Для получения этих ценных для нефтехимического синтеза продуктов наиболее подходящим сырьем являются нефтяные парафины и парафинистое сырье, которые в настоящее время в Казахстане не находят должного применения.

1.3 Цеолитные катализаторы

В катализе, особенно в нефтехимии широкое применение нашли цеолитные катализаторы [5,6,36]. По сравнению с другими алюмосиликатными катализаторами цеолиты обладают более высокой активностью, селективностью, высокой термостойкостью в переменных средах и устойчивостью к каталитическим ядам [7]. Состав их можно варьировать в широких пределах, поскольку подвижность катионов в решетке цеолитов позволяет модифицировать их путем замены каталитически менее активных катионов более активными [5].

Цеолиты катализируют реакции карбоний – ионного и окислительно–восстановительного характера, в том числе реакции крекинга и гидрокрекинга углеводородов, изомеризации, алкилирования, дегидратации спиртов, гидрирования, дегидрирования, аминирования, полимеризации, окисления [3-39].

В последние годы появились разработки по созданию каталитических систем селективного дегидрирования парафиновых углеводородов в олефины на основе цеолитов, в которых для получения катализаторов используются в основном цеолиты типа фозажита (X и Y), морденита, иногда цеолита типа L [37].

Каталитическая активность цеолитов зависит от условий их предварительной обработки: для каждой модификации существуют определенные условия, которые могут меняться в зависимости от природы катализируемой реакции. Например, различные формы синтетического морденита проявляют высокую каталитическую активность в реакциях гидрирования непредельных и ароматических углеводородов, что объясняется, по-видимому, специфическими свойствами кристаллической решетки морденита [37]. В процессе крекинга смеси алифатических углеводородов с ароматическими, изоалканами или нафтенами на цеолитах типа эрионита, оффретита, шабазита с размером пор около 5 Å обнаружено избирательное действие цеолитов: расщепляются только нормальные углеводороды, а другие компоненты остаются без изменения [38]. Водородные формы цеолита Y, морденита и цеолита типа L проявляют каталитическую активность в процессах изомеризации [39]. Для процесса риформинга предложен катализатор на основе цеолита X в смеси с неорганическим окислом, причем не менее 75,0 % катионов цеолита заменены на кальций, барий, стронций или марганец, а остальные на редкоземельные элементы, платину или палладий [40].

Предложен способ каталитического дегидрирования легких алканов в соответствующие алкены с использованием катализатора, включающие в качестве компонента цеолит имеющий структуру ZSM-5 [41] или цеолит MFI [42].

Показано, что замещение Al на Ga в цеолитах MFI приводит к увеличению дегидрирующей активности катализатора [42,43]. Хотя данный катализатор характеризуется высокой стабильностью работы и хорошей механической прочностью, при дегидрировании пропан – бутановой смеси приводит к увеличению образования ароматических углеводородов [42].

Авторами [45-46] изучено каталитические свойства металлов 8 группы нанесенных на гамма-Al₂O₃ и природный цеолит при дегидрировании попутного нефтяного газа в восстановительной среде. Установлено, что присутствие воды в системе увеличивает выход олефинов и изученные металлы по активности дегидрирования смеси легких алканов располагаются в ряд: Rh>Pt>Ru>Pd при использовании в качестве носителя - гамма-Al₂O₃ и Rh>Ru>Pt>Pd в случае модифицированного природного цеолита.

Природный цеолит (Кл) оказывает существенное влияние на каталитические свойства металлов.

Исследования по адсорбции молекул углеводородов показали, что свойства адсорбируемых слоев зависят от взаимодействия между адсорбируемыми молекулами и металлом. В этом отношении активность платиновых металлов, видимо, можно объяснить доступностью d – орбиталей для адсорбции молекул легких алканов. Их расположения, как известно, на платиновых металлах разные. Так, Ru и Rh обладают вакантной d – орбиталю, ориентированной под углом $36\text{--}45^\circ$ к поверхности металла, а Ni, Pd и Pt имеют частично занятые d – орбитали, ориентированные к поверхности металла под углом $30\text{--}36^\circ$. От свойства « d – характера» как полагает Джонсон [47], можно ожидать большего воздействия на селективность чем на активность.

Из обзора видно, что в литературе сведения о процессах дегидрирования легких алканов на катализаторах платиновый металл/ природный цеолит ограничены, состояние платиновых металлов в платиново-цеолитных катализаторах (дисперсность, распределение на цеолите, химическое состояние) изучены недостаточно.

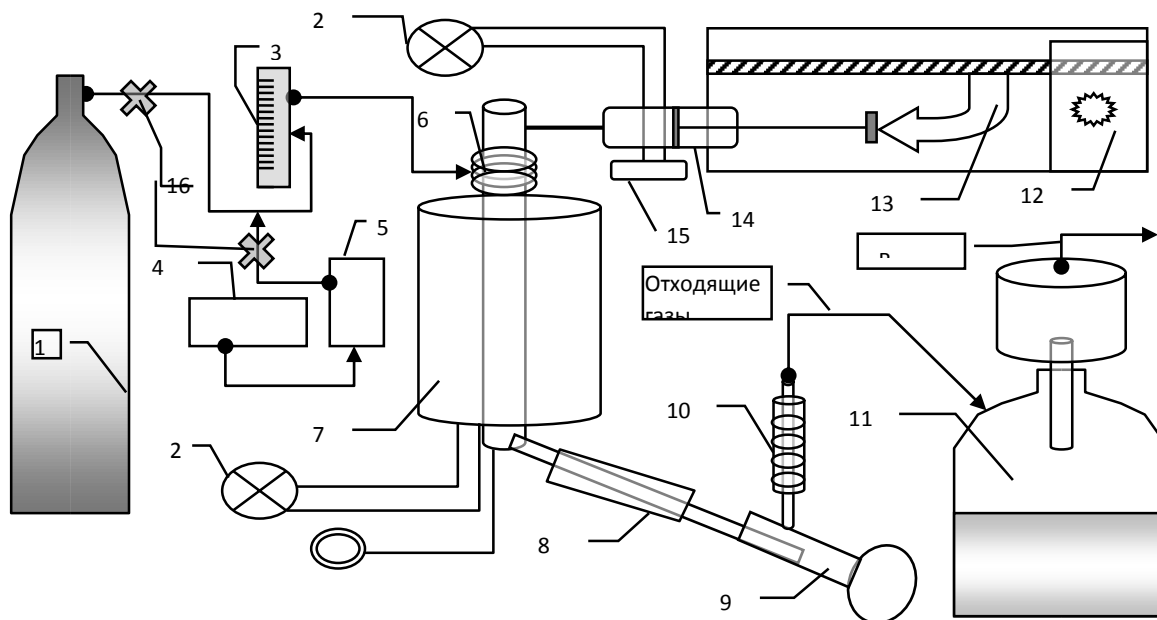
Таким образом, научный и практический интерес представляет разработка новых катализаторов дегидрирования легких алканов в восстановительной среде с использованием, наряду с достаточно дорогостоящими синтетическими, природных цеолитов Казахстана, дешевых и легкодоступных. Актуальность проведения исследований такого рода диктуется наличием огромных ресурсов газообразного углеводородного сырья, которое до сих пор в республике рационально не используется, его переработка в ценное мономерное сырье для многих химических процессов даст как социальный, так и экономический эффект.

Систематическое изучение влияния природы благородного металла на носителях, добавок водорода и паров воды на селективность и кинетику дегидрирования легких алканов в восстановительной среде не только позволит детально выяснить механизм процесса, но и подобрать условия и катализатор, т.е. разработать способ, приемлемый в промышленности.

2. Экспериментальная часть

2.1 Устройство, установка и методики проведения каталитического крекинга парафинов

Для проведения крекинга парафинов нами была собрана специальная установка, схема которой представлена на рисунке 1.



1 – азот; 2 – латры; 3- измеритель скорости газа; 4- компрессор воздуха; 5 – ресивер; 6 – система подогрева газа; 7 – печь; 8 – прямой холодильник; 9 – сборник; 10 – обратный холодильник; 11 – газометр; 12 – система шестеренок; 13 – система дозированной подачи парафина; 14 – инжектор парафина; 15 – система подогрева парафина; 16 – вентили тонкой подачи

Рисунок 1 – Схема установки каталитическому крекингу

Установка состоит из трубчатого реактора с внутренним диаметром 14 мм и длиной 260 мм. Реактор нагревается в специальной электрической печи (поз.7), которая подключена к сети через лабораторный регулятор напряжения, снабжена вольтметром для фиксирования напряжения, подаваемого на печь.

Реактор снабжен специальным карманом для термопары, обеспечивающей контроль над температурой как внутри, так и снаружи реактора. Температура внутри и снаружи реактора измеряется с помощью хромель-алюмелевой термопары. Термопару градуировали нагреванием с термометром на 500°C в сплаве Вуда.

Реактор изнутри оснащен приспособлением, позволяющим струе газа с парами парафина двигаться по спирали относительно высоты. В нижней части

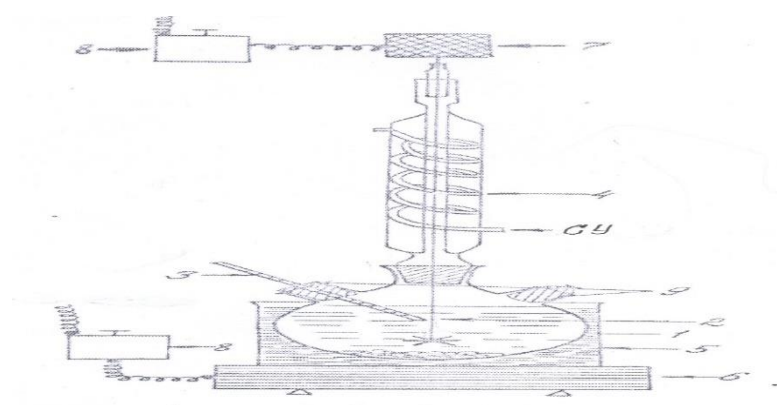
реактор заполнен инертной массой, позволяющей снимать лишнее тепло с выходящей из реакционной зоны массы.

В случае каталитического крекинга в середине реактора находится катализатор объемом 7 мл, при этом высота слоя катализатора составляет 50 мм, вес катализатора 8-10г. В середине катализаторного слоя поддерживается постоянная температура, колебание температуры по высоте слоя не превышает 5°C.

2.2 Установка и методика приготовления кислото-активированных образцов природного цеолита

Среди цеолитов, разведанных в Казахстане, особого внимания заслуживает высококремнеземный цеолит Шанканайского месторождения. Способность к химическому модифицированию природных цеолитов дает возможность получения большого ассортимента адсорбентов, катализаторов и других тонкодисперсных тел широкого назначения.

Модифицирование цеолитов проводили обработкой соляной кислотой различной концентрации. Для этого цеолит предварительно измельчали на шаровой мельнице, высушивали, измельчали в порошок и рассеивали на ситах. Получены мелкодисперсные фракции: 1 - 0,2-0,125; 2 – 0,125-0,09; 3 – 0,09-0,071; 4 – 0,071-0,06; 5 - 0,06; 6 – 0,63 мм и были они в виде гранул неправильной формы. На рисунке 2 приведена установка кислотной активации образцов цеолита.



- 1- Реакционная колба, 2- смеситель, 3- термометр, 4- холодильник, 5- водяная баня, 6- электронагреватель, 7- мотор, 8- латры, 9- отводная трубка

Рисунок 2– Установка кислотной активации

Условия кислотного модифицирования : фракция цеолита 1,6-2 мм, отношение Т:Ж 1:10 (мас.), температура обработки 94–98°C, время контактирования до 10 часов. Концентрацию соляной кислоты варьировали в пределах от 0,5 до 10 н. По истечении заданного времени образцы тщательно отмывали от остатков кислоты, высушивали до воздушносухого состояния, затем в сушильном шкафу в течение 1,5 ч.

Образцы исходного и декатионированного минеральной кислотой природного цеолита Шанканайского месторождения также были подвергнуты активации с применением органических кислот.

За изменениями в составе и структуре образцов природного цеолита в процессе кислотной обработки следили методами спектрального элементного анализа, ИКС и РФА

2.3 Приготовление катализатора

Цеолитный катализатор готовили методом пропитки гетерополикислотой разной концентрации (1%, 5%, 10%). Природный цеолит залили раствором гетерополикислоты и оставили на пропитку в течении 24 часов. По истечению времени полученное вещество сушили в сушилке при температуре 85-90°C, с целью удаления лишней влаги. Следующим этапом является накаливание природного цеолита в муфельной печи при температуре 500°C в течении 4 часов. Приготовленный цеолитный катализатор отправили на анализ инфракрасной-спектроскопии и на рентгенофазовый анализ.

Общая поверхность исходного природного цеолита Шанканайского месторождения невысокая и находится в пределах 9,8 – 22,1 м²/г. При модифицировании природного цеолита кислотой удельная поверхность растет с 9,8–22,1 м²/г (Кл) до 52,6–59 м²/г (НКл) и 257,0 м²/г (10% РW₁₂-ГПК/НКл-1). Методика ИК– спектроскопических исследований.

ИКС исследование катализаторов проводили на спектрометре NICCOLET-2700 в интервале частот 400 – 4400 см⁻¹. Адсорбцию тестовых газов проводили при разных температурах, вакуумирование 10⁻⁵Торр. Кислотные свойства катализаторов исследованы с применением метода ИКС с использованием низкотемпературной адсорбции СО [5]. Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре FTIR-8300 фирмы Shimadzu.

Работа выполнена в лаборатории физико-химических методов анализа АО «ИХН им. А.Б.Бектурова».

Метод рентгенофазового анализа (РФА)

Рентгенофазовый анализ катализаторов проводили порошковым методом на дифрактометре ДРОН-3 с Си- и СоК-излучением. Рентгеновская трубка работает в режиме 30 кВл, 30 мА, скорость дифрактограммы 1°/мин.

Рентгенофазный анализ катализаторов исследовали в лаборатории физико-химических методов анализа АО «ИХН им. А.Б.Бектурова».

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1 Результаты ИК-спектроскопических исследований кислотных свойств полученного катализатора

На ИК-Фурье спектрометре FTIR-8300 фирмы Shimadzu в области 700-6000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} и числом сканов равным 100 регистрировали инфракрасные спектры катализаторов НКЛ-1, и 10%PW₁₂-ГПК/НКЛ-1, полученных модифицированием образцов клиноптилолита 1,75н соляной и 10% водным раствором гетерополикислоты 12 вольфрамового ряда H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O.

Результаты ИК- спектроскопических исследований приведены на рисунке 3

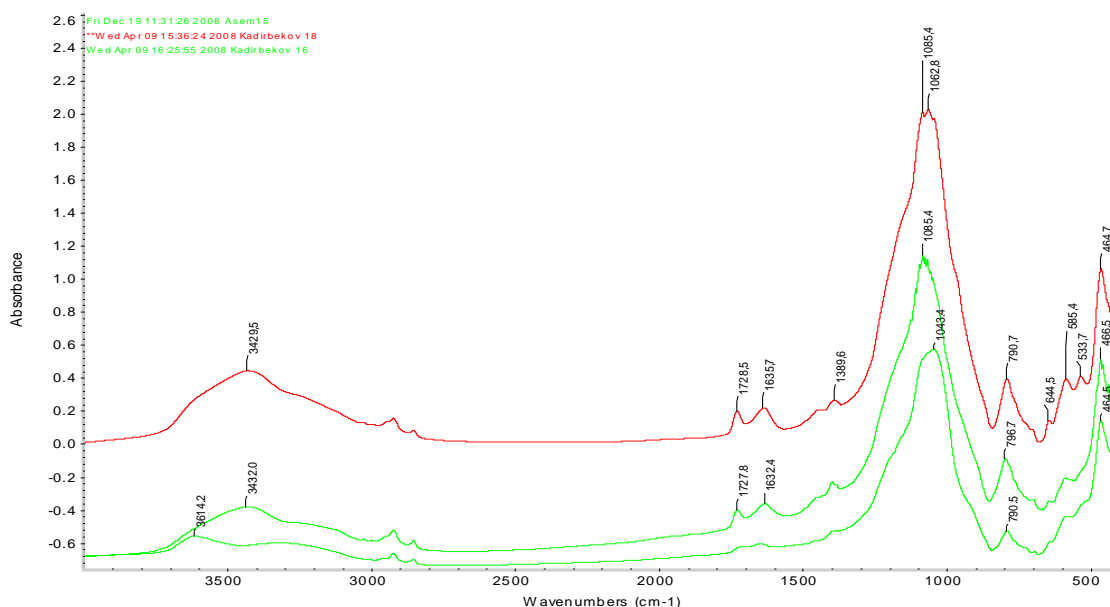


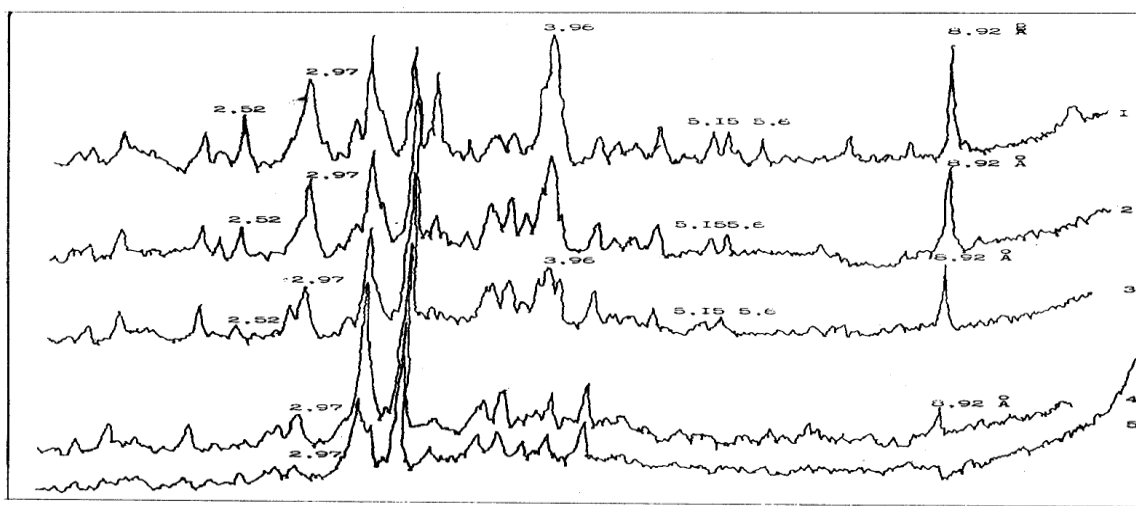
Рисунок 3 - Результаты ИК- спектроскопических исследований

а) ИК-спектры исходной вольфрамовой гетерополикислоты - PW₁₂-ГПК (H₃PW₁₂O₄₀•6H₂O), б) ИК-спектры образца НКЛ-1, в) ИК-спектры катализатора 10%PW₁₂-ГПК /НКЛ-1

В спектре образца 10%PW₁₂-ГПК/НКЛ наблюдаются п.п. 3620, 3660, 3700 и 3735 cm^{-1} , относящиеся к поглощению изолированных ОН-групп. В спектре образцов НКЛ наблюдается увеличение интенсивности п.п. изолированных ОН-групп по сравнению с образцом 10%PW₁₂-ГПК/НКЛ, что может свидетельствовать об небольшом увеличении концентрации гидроксильного покрова. Для образца НКЛ по сравнению с образцом 10%PW₁₂-ГПК/НКЛ наблюдается появление интенсивной п.п. 3680-3690 cm^{-1} .

3.2 Результаты рентгено-фазового анализа кислотных свойств полученного катализатора

Рентгено-фазовым анализом установлено частичное разрушение кристаллической структуры цеолита, наблюдаемое по падению интенсивности основных рефлексов, характерных для цеолитов и исчезновению некоторых из них. Рентгенограммы Кл и НКл представлены на рисунке 4. Сравнение рентгенограмм исходных и декатионированных образцов также показало на изменения в структуре минерала в процессе кислотной активации.



1 – природный Кл; 2 – обработанный 0,5 н; 3 – 1,0 н; 4 – 1,5 н; 5 – 5,0 н HCl

Рисунок 4 – Рентгенограммы природного и кислотоактивированных образцов Клиноптилолита

Выявлено, что после обработки 0,5 н кислотой структура минерала остается неизменной, по мере повышения концентрации кислоты наблюдается уменьшение интенсивности одного из основных рефлексов, характерных для минерала (8,92 \AA), вплоть до полного исчезновения, что, по-видимому, связано не только с частичной аморфизацией структуры, но и с изменением катионного состава цеолита в процессе кислотной активации. При использовании более концентрированной кислоты (более чем 1,75 н) исчезает еще ряд рефлексов. Увеличение рефлекса в области 3,3 \AA свидетельствует об увеличении содержания аморфной фазы. Однако на дифрактограммах не наблюдается полного разрушения структуры образцов даже при обработке 5 н кислотой.

Результаты ИК-спектроскопического и рентгенографического исследований хорошо согласуются с данными химического анализа.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что при использовании для обработки клиноптилолита сравнительно

разбавленных кислот происходит декатионирование с образованием водородной формы, а с повышением концентрации (более 1н) одновременно с декатионированием происходит деалюминирование, сопровождающееся частичной аморфизацией цеолита. При обработке 2 н кислотой, по-видимому, происходит резкий переход процесса декатионирования в процесс деалюминирования. Оптимальной можно считать обработку 1,75 н соляной кислотой при температуре 96-98°C, при которой Кл подвергается глубокому деалюминированию без заметного разрушения структуры минерала, о чем свидетельствуют данные ИКС и РФА.

3.3 Исследование кислотных свойств поверхностей цеолитных катализаторов крекинга

Кислотные свойства катализатора крекинга парафинов полученной ступенчатым модифицированием клиноптилолита минеральным и гетерополикислотой изучена с применением метода ИКС низкотемпературной адсорбции СО.

Известно, что каталитическая активность цеолитов связана с кислотными свойствами их поверхности. Декатионированные и деалюминированные цеолиты имеют бренstedовскую и льюисовскую кислотности, что обуславливает их каталитические свойства. Нами, путем декатионирования, деалюминирования и катионного обмена получена модифицированные формы Шанканайского клиноптилолита и выявлена их каталитическая активность в реакциях крекинга парафинов.

Силу Бренstedовских кислотных центров можно определять из величины сдвига валентных колебаний ОН-групп ($\Delta\nu_{\text{ОН}}^{\text{CO}}$) в присутствие адсорбированного СО. Чем больше сдвиг, тем более сильные кислотные центры. Концентрация Б.к.ц. и их сила, выраженная через величину сдвига п.п., приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Бренstedовские кислотные центры (Б.к.ц.) и их концентрация на поверхности катализаторов крекинга парафина

Катализатор	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Б.к.ц. I		Б.к.ц. II		Б.к.ц. III	
		$\Delta\nu_{\text{ОН}}$, см ⁻¹	C, мк- моль/Г	$\Delta\nu_{\text{ОН}}$, см ⁻¹	C, мк- моль/Г	$\Delta\nu_{\text{ОН}}$, см ⁻¹	C, мк- моль/Г
НКл	23,6	340	4	280	20	225	45
10%PW ₁₂ -ГПК/НКл		340	4	320	6	220	30

Как видно из таблицы на катализаторах наблюдаются три вида кислотных центров различающиеся по силе и концентрации, которая определяется по величине и интенсивности сдвига. При адсорбции СО на катализаторах чем больше сдвиг валентных колебаний ОН-группы ($\Delta\nu_{\text{ОН}}$, см⁻¹), тем сильнее кислотные центры. Сильные кислотные центры обнаруживаются на 10%PW₁₂-ГПК/НКл и НКл.

Бренстедовские центры второго типа на 10%PW₁₂-ГПК/НКл по величине сдвига сильнее, чем на катализаторе НКл, хотя их концентрация меньше. Кислотных центров третьего типа на катализаторах, примерно, одинаковое количества, но они, очевидно, не определяют активность при крекинге. Общая концентрация сильных кислотных центров на 10%PW₁₂-ГПК/НКл больше, чем на катализаторе НКл.

Жидкие продукты крекинга состоят из жидких алканов и изоалканов, ароматических, нафтеновых углеводородов, а также длинноцепных α -олефинов. Высшие α -олефины являются целевыми продуктами крекинга парафинов, при этом их основная доля приходится на линейные α -олефины. Кроме линейных α -олефинов встречаются высшие олефины с внутренней двойной связью, разветвленные α -олефины и диены, где одна из двойных связей расположена в конце углеродной цепи. Сумма высших олефинов в продуктах реакции крекинга составляет 67 – 69 %, и они подтверждены определением бромного числа по Кауфману. Несимбатность некоторых значений бромного числа с суммой олефинов можно связать с содержанием в продуктах диеновых соединений.

3.4 Исследование крекинга парафинов на катализаторе PW₁₂-ГПК/НКл

Изучена каталитическая способность модифицированного гетерополикислотой 12 вольфрамового ряда образца природного цеолита PW₁₂-ГПК/НКл-1 в процессе крекинга твердого парафина.

Нами изучено влияние температуры крекинга на степень превращения парафинов в интервале температур 450 - 600⁰С и выход целевых продуктов, в качестве которых выступают α -олефины.

Жидкие продукты крекинга состоят из жидких алканов и изоалканов, ароматических, нафтеновых углеводородов, а также длинноцепных α -олефинов. Высшие α -олефины являются целевыми продуктами крекинга парафинов, при этом их основная доля приходится на линейные α -олефины. Кроме линейных α -олефинов встречаются высшие олефины с внутренней двойной связью, разветвленные α -олефины и диены, где одна из двойных связей расположена в конце углеродной цепи. Сумма высших олефинов в продуктах реакции крекинга составляет 67 – 69 %, и они подтверждены определением бромного числа по Кауфману. Несимбатность некоторых

значении бромного числа с суммой олефинов можно связать с содержанием в продуктах диеновых соединений.

Результаты опытов по крекингу твердого парафина на 10% PW₁₂-ГПК/НКл в различных температурах приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Крекинг твердого парафина на катализаторе 10% PW₁₂-ГПК/НКл

Жидкая фракция высшие олефины	Выход продуктов крекинга, % мас.						Конверсия, %	Селективность, %
	другие углеводороды		Газ		Кокс	Непревращенный парафин		
			олефины	Другие углеводороды				
450	24,5	44,8	5,2	21,0	2,9	1,6	55,3	44,8
500	32,2	15,0	8,2	41,1	3,5	-	85,0	37,8
525	34,2	11,4	8,5	42,3	3,6	-	88,7	38,5
550	29,3	12,4	9,3	45,4	3,6	-	87,6	33,4
575	29,2	5,80	11,3	49,9	3,8	-	83,4	35,0

Из таблицы 2 видно, что применение катализатора 10% PW₁₂-ГПК/НКл при температуре выше 500⁰С приводит к тому что исходный парафин полностью вступает в реакцию, об этом свидетельствует отсутствие непревращенных парафинов в продуктах крекинга. Максимальная конверсия парафина 88,7% наблюдается при 525⁰С, выход олефинов составляет 38,5%. Дальнейшее повышение температуры на 25⁰С не изменяет содержание олефинов. Повышение температуры от 550 до 575⁰С ведет к увеличению количества газообразных продуктов, которое достигает 50-60%. Примечательным является тот факт, что при повышении температуры выход газообразных продуктов растет постепенно, а степень науглероживания остается постоянной.

Использование катализатора 10%PW₁₂-ГПК/НКл-1 позволяет проводить крекинг технического парафина при более низкой температуре (500⁰С) с высокой селективностью по целевым продуктам.

Жидкие продукты крекинга состоят из жидких алканов и изоалканов, ароматических, нафтеновых углеводородов, а также длинноцепных α-

олефинов. Высшие α -олефины являются целевыми продуктами крекинга парафинов, при этом их основная доля приходится на линейные α -олефины. Кроме линейных α -олефинов встречаются высшие олефины с внутренней двойной связью, разветвленные α -олефины и диены, где одна из двойных связей расположена в конце углеродной цепи. Сумма высших олефинов в продуктах реакции крекинга составляет 67 – 69 %, и они подтверждены определением бромного числа по Кауфману. Несимбатность некоторых значений бромного числа с суммой олефинов можно связать с содержанием в продуктах диеновых соединений.

Выявлено, что на 10%PW₁₂-ГПК/НКл при 525°C количество выделившихся α -олефинов составляет 67,8 %, из них 38,1 % относится к линейным α -олефинам, сумма изоолефинов, в том числе диенов составляет 29,7%, при этом бромное число жидкой фракции равно 64,9. На выход высших олефинов рост температуры опыта до 550 °C влияет отрицательно, при этом сумма олефинов уменьшается до 44,1%. Снижение концентрации PW₁₂-ГПК в катализаторе до 1% почти восстанавливает первоначальный выход олефинов при оптимальной температуре (59,4%).

В таблице 3 приведен состав жидких продуктов реакции крекинга парафина. Поскольку образуется большое количество индивидуальных соединений, то вещества группированы по классам соединений.

В таблице 3 приведен состав продуктов крекинга парафина на приготовленных катализаторах серии «ГПК-природный цеолит» при оптимальных условиях.

Таблица 3 – Состав жидких продуктов крекинга парафина на 10 % PW₁₂-ГПК/НКл в проточной системе при P=1атм и LHSV=2 ч⁻¹.

Углеводород	Катализатор: 10%PW ₁₂ -ГПК/НКл			
	450	500	525	550
T, °C	450	500	525	550
Алканы	11.6	31.7	24.8	29.6
Изоалканы	4.8	4.4	2.8	8.7
Ароматические соединения	9.4	6.3	3.6	10.5
Нафтенковые соединения	4.7	1.4	1.2	7.1
Σ олефинов	69,6	56,3	67,8	44,1

Продолжение таблицы 3

в т.ч. :	Линейные α -олефины	40.2	31.1		38.1	24.6
	Изоолефины + диены	29.4	25.2		29.7	19.5
Бромное число		105,0	69,0		64,9	70,6

Наличие в продуктах изопарафинов от 2,8 до 8,7 %, ароматических углеводородов от 3,6 до 10,5 % и нафтеновых углеводородов от 1,2 до 7,1 % свидетельствуют о протекании параллельно с крекингом процессов изомеризации, ароматизации и циклизации (таблица 3).

Среди высших α -олефинов преобладают олефины C_{10} - C_{15} , на долю которых при крекинге на 10%PW₁₂-ГПК/НКл приходится 48,0 %. Из них 27,03% являются линейными α -олефинами, а разветвленные и изоолефины составляют 20,95%. Количество линейных α -олефинов C_{10} - C_{15} с уменьшением концентрации PW₁₂-ГПК в катализаторе от 10 до 1% снижается сначала до 19,0, затем до 11,5%, при этом доля разветвленных олефинов и диенов резко падает от 20,95 до 2,56%. Содержание линейных α -олефинов C_7 – C_9 при крекинге на 10%PW₁₂-ГПК/НКл составляет всего 4,63%, однако при снижении содержания ГПК их выходы резко увеличиваются и в присутствии катализатора 1%PW₁₂-ГПК/НКл достигают 22,76%.

Полученные результаты позволяют сделать заключение, что при крекинге парафинов на катализаторах серии PW₁₂-ГПК/НКл чтобы получить олефины с длинной углеводородной цепочкой процесс необходимо вести при 525°C с высоким содержанием PW₁₂-ГПК, а при 550°C и низких содержаниях PW₁₂-ГПК образуются олефины с более короткими цепями (таблица 4).

Таблица 4 – Индивидуальный состав высших олефинов в составе жидких фракции продуктов крекинга парафинов на катализаторах серий ГПК/НКл

Высшие олефины	Выход высших олефинов по ГЖХ, %
	Катализатор
	10%PW ₁₂ -ГПК/НКл, 525°C
Гептены	0.72/0.40*
Октены	1.86/1.48
Нонены	2.03/1.77
Децены	3.19/2.75
Ундецены	2.02/0.97

Продолжение таблицы 4

Додецены	5.64/4.91
Тридецены	7.37/6.18
Тетрадецены	5.41/4.52
Пентадецены	3.37/1.60
Гексадецены	0.53/0.17
Гептадецены	1.47/1.10
Октадецены	0.60/0.60
Нонадецены	1.07/0.78
Эйкозены	0.69/0.34
C ₂₁	0.18/0.17
C ₂₂	0.38/0.38
C ₂₃	0.13/0.13
C ₂₄	0.07/0.07
C ₂₅	0.05/0.05
C ₂₆	0.14/0.14
C ₂₇	0.14/0.14
C ₂₈	0.14/0.14
C ₂₉	0.21/0.21
C ₃₀	0.15/0.15
C ₃₁	0.09/0.09
C ₃₂	0.10/0.10
C ₃₃	0.21/0.21
C ₃₄	0.00
ΣC_{7-C_9}	4,62/3,25
$\Sigma C_{10-C_{15}}$	27,02/20,95
$\Sigma C_{16-C_{20}}$	4,38/3,01
$\Sigma_{21-C_{34}}$	2,05/2,04

* - линейные α -олефины/изоолефины (в т.ч. диены)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Привлечением современных физических методов, таких как ИКС по адсорбции СО, РФА, ИКС исследованы катализаторы на основе природного цеолита Шанканайского месторождения: модифицированные минеральной кислотой, ступенчато модифицированные минеральной кислотой и гетерополикислотой 12 ряда, образцы природного цеолита.

2. При модифицировании природного цеолита растет общая поверхность от 22 (исходный природный цеолит) до 257 м²/г при введении ГПК.

3. Определена сила и концентрация кислотных центров методом ИКС по адсорбции. На катализаторах, модифицированных ГПК, отмечается наличие сильных кислотных центров и их большее количество. Увеличение кислотности катализатора и рост каталитической активности в реакциях крекинга парафинов коррелируют с высокими значениями силикатного модуля ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) образцов цеолита.

4. На снимках просвечивающей электронной микроскопии отмечается наличие упорядоченных структур ГПК в порах цеолита размерами в несколько нм. Аномальный рост каталитической активности связывается с возникновением новых наноструктур с ГПК на поверхности цеолита.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

Список книг и монографии

- 3 Мехдиев К. А. Современное состояние и пути дальнейшего развития процесса каталитического крекинга // Ж. хим. пробл. - 2007. - № 2. - С. 324-327.
- 4 Zhang Yuanzheng. Достижения в каталитическом крекинге высших олефинов // Shiyou huagong = Petrochem. Technol. - 2008. - 37, № 8. - С. 852-857
- 5 Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах – Москва.: Мир, 1980. – Т. 1. – 410 с.; Т. 2. – 422 с.
- 6 Нефедов Д.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы углубленной переработки нефти. – Москва.: Химия. 1992. – 272 с.
- 7 Миначев Х.М., Исаков Я.И. Приготовление, активация и регенерация цеолитных катализаторов. М.: ЦНИИТЭНефтехим, –1971. –С.858
- 8 Липин П. В., Доронин В. П. Разработка катализатора глубокого каталитического крекинга // Ползунов. альм. - 2008. - № 4. - С. 206
- 10 Li R.X., Wong N.B., Tin K.C., Chem. J.R., Lix J. The effect of lanthanum in dehydrogenation of propane on Pt–Sn– bimetallic catalysts // Catal. Lett. –1998. – Vol.50, № 3–4. –P.219–223.
- 11 Высоцкий Б.В., Сергеева О. Р., Латышева Л. Е. Цеолитные катализаторы химических процессов. Иркутск. 1983. 81 с.
- 12 Исаков Я.И., Миначев Х.М. Новые возможности использования цеолитных материалов в катализе // Нефтехимия. 1990. Т.XXX. № 3. С. 291–325.
- 13 Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнеземных цеолитов. М.: Наука. 1988. 127 с.
- 14 Рустамов М.И. Применение природных цеолитов в нефтехимии //Природные цеолиты. Тр. 1У Болгаро-Советского симпозиума по природным цеолитам. София. 1986. С.213.
- 15 Димов Н., Чаирова Н., Дякова Д., Терджуманова Е. Природен зеолитен материал- клиноптилолит. Сообщ. 11. Някой ионообмени и каталитични свойства //Нефт и химия. 1973. Т.11. С. 333.
- 16 Пенчев В., Ангелова Г., Дедашев Б.А., Мирзоева К.Г. Исследование каталитической активности Ni-содержащих форм болгарского природного клиноптилолита //Геология, физико-химические свойства и применение природных цеолитов. Тбилиси: Мецниереба. 1985. С.109.
- 17 Цицишвили Г.В. Катализ на природных цеолитах //Нефтехимия. 1987. Т.27. № 2. С.147–155.
- 18 Гонсалес Х.А., Трависо Н., Ркоя А., Сеане Х.Л. Каталитические свойства модифицированного природного цеолита //Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 4. С. 907–912.
- 19 Зульфугаров З.Г., Шарифова Э.Б., Аннагиев М.Х.. Исследование каталитической и адсорбционной способности клиноптилолита

месторождения Ай – Даг Азербайджанской ССР //Сб. Природные цеолиты. Тбилиси. 1979. С. 159–163.

20 Чивадзе Г.О., Цицишвили Г.В., Кванталиани Е.К. Исследование модифицированного клиноптилолита в реакции крекинга гудронов грузинских нефтей // Природные цеолиты. Тр. 4-го Болг.-Сов. симпоз. София.1986. С.301 –306.

21 Vaughan D.W.E. Properties of natural zeolites //Natural zeolites. Occurrence, properties, use. Pergamon Press. 1978. P.353.

22 Пионтковская М.А. Физико-химические, адсорбционные и каталитические свойства модифицированных фожазитов. М.: Наукова думка. 1978. 200 с.

27 Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Москва: Академкнига, 2004, – С.679.

28 Кожевников И.В. Катализ гетерополикислотами //Новое в жизни и технике. Сер.хим.: сб.-Москва: Знание, 1985, № 12. – С.32.

29 Кожевников.И.В. Успехи в области катализа гетерополисоединениями //Усп. Химии. – 1987. – Т.56, №9. –С.1417-1443.

30 Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. – Москва.: Мир, 1981. – 531с.

31 Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – Москва: Академкнига, 2004, – 679 с.

32 Войцеховский Б.А., Корма А. Каталитический крекинг. М.: Химия. 1990. 158 с.

33 Wang Y-ry, Wang J. Приготовление, характеристика каталитические свойства гетерополярной кислоты, пропитавшей ультростабильный Y-цеолит. II. Изопропилирование нафталина //Petrochem. Technol. – 2003. –Т.32, № 6. - С. 453-457.

34 Okuhara T. Гетерополикислота – гетерогенный катализатор //Shokubai. Catalysts and Catalysis. –2003. – Т. 45, № 1. –С.32-34.

35 Lin L., Gner N.S., Guisnet M.R. Исследование механизма крекинга алканов и циклоалканов в присутствии ультра-стабильного цеолита //Hydrocarbon chem. FCC Naphtha Form.: Proc. Symp. Div. Petrol. Chem. Soc., Miami Fla. Paris. 1990. P. 45–51

36 Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах.– Новосибирск: Наука – 1982.

37 Топчиева К.В. //Сб. «Применение цеолитов в катализе». – Новосибирск: Наука, 1977. – С. 21.

38 Пигузова Л.И., Высокремнистые цеолиты и их применение в нефтехимии и нефтепереработке. – Москва.: Химия. – 1974. – 160с.

39 Топчиева К.В., Хо Ши Тхоанг. Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитосодержащих катализаторов. – Москва.: МГУ, 1976. – С. 3-178.

40 Миначев Х.М., Исаков Я.И. Металлосодержащие цеолиты в катализе.– Москва.: Наука – 1976, – 112с.

41 Каратун О.Н., Дорогочинский А.З. Превращение этана в присутствии пентасилсодержащих катализаторов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. –1999. –Т.42, № 5. –С.96–100.

42 Bandiera Jean. Ben Taarit Younes. On the enhanced dehydrogenation cracking ability of an acidic gallium MFI. A tentative acid base interaction model // Appl. Catal. –1991. –Vol.76, № 2. –P.199–208.

43 Ордомский В. В. Активные центры превращения пропана на Zn-содержащих цеолитах MFI.//Материалы Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006" - Химия, Москва, 2006, Т. 1 стр.76

44 Wakui K., Satoh K., Sawada G., Shiozawa K., Matano K., Suzuki K., Hayakawa T., Yoshimura Y., Murata K., Mizukami F. Dehydrogenative cracking of n-butane using double-stage reaction //Appl. Catal. A N 1-2, 2002, т.230, стр.195-202.

47 Johnson O. Alkane dehydrogenation with silica supported platinum and platinum-gold catalycts // J. Catalysis. –1973. –Vol.23, №3. –P.503–505

Список периодических изданий

1 Ситдикова А. В., Ковин А. С., Рахимов М. Н. Современные тенденции в развитии каталитического крекинга и его роль в нефтепереработке России //Нефтеперераб. и нефтехимия. - 2009. - № 6. - С. 3-6, 46.

2 Chen Jun-wu. Перспективы развития процесса каталитического крекинга // Shiyou хuebao. Shiyou jiaogong = Acta petrol. sin. Petrol. Process. Sec. - 2004. - 20, № 5. - С. 1-5.

9 Ламберов А.А., Егорова С.Р. Каталитический крекинг керосино-газойлевой фракции на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах // Тр. Казанск. гос. технол. ун-та. Казань. 2000. 9 с.

26 Song Hai-tao, Jiang Wen-bin, Da Zhi-jian. Реакции нормальных углеводородов в реакторах каталитического крекинга с кипящим слоем //Shiyou хuebao. Shiyou jiaogong = Acta petrol. sin. Petrol. Process. Sec. - 2003. - 19, № 3. - С. 14-19.

45 Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Утелбаева А.Б., Нурбаева Р.К. Конверсия смеси легких алканов в олефины на Pt/ γ -Al₂O₃ //Изв. МОН РК, НАН РК, сер. хим. 2004, № 4 (346), -С.11-17

46 Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Утелбаева А.Б., Бисенгалиева Ж.И. Конверсия попутного нефтяного газа в низшие олефины и водород. Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Серия хим. №4 (36). С.205-208

Список патентов

23 Пат. США № 4054511. Miale J.N., Olson D. H. Крекинг углеводородов в присутствии активированного феррьерита / Оpubл. 18.10.77.

24 Заявка 1249440 Способ получения линейных алкилбензолов /Taiwan Sterene Monomer Corp., Wanq Ikaí.; опубл. 16.10.2002.

25 Заявка 2005112253/04 Россия. Способ изготовления олигомера линейного α -олефина с использованием теплообменника /Чиелл Интернэшнл Рисерч Маатсхапий Б.В., Арнольди Петер., Ле Бур Эрик., Йоханнес Мария., Муне Роберт., Ван Зон Арии., Ангер Филипп Эвард.№; опубл. 10.09.2005.