

УДК 665.64.097.3:542.97

Исследование каталитической активности высококремнеземных цеолитных катализаторов в процессе совместной конверсии бутана и гексана

Н. В. ОСТАНИНА¹, Д. В. ГОЛИНСКИЙ¹, А. С. БЕЛЫЙ^{1,2}, В. В. ПАШКОВ¹, И. Е. УДРАС¹, А. В. ВОСМЕРИКОВ³, Т. И. ГУЛЯЕВА¹

¹Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

E-mail: ostanina_n@mail.ru

²Омский государственный технический университет, проспект Мира, 11, Омск 644050 (Россия)

³Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)

Аннотация

Изучены кислотные свойства и каталитическая активность модифицированных платиной и галлием высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 в процессе совместной конверсии бутана и гексана. Показано, что введение модифицирующих металлов (Ga, Pt) на стадии гидротермального синтеза изменяет кислотные и каталитические свойства исходного цеолита. Наибольшую эффективность в процессе ароматизации исследуемых алканов проявляет Ga-HZSM-5. На всех образцах (H-ZSM-5, Ga-HZSM-5, Pt-HZSM-5) эффект совместного превращения бутана и гексана не обнаружен.

Ключевые слова: цеолит, ароматические углеводороды, конверсия, селективность, бутан, гексан, совместное превращение

ВВЕДЕНИЕ

Одним из актуальных и нерешенных вопросов нефтепереработки прошлого и начала нового века остается неквалифицированное использование попутного нефтяного газа (ПНГ) [1, 2].

Оптимальное его решение связано с созданием экологичных технологий получения ценных химических продуктов из ПНГ. Одним из таких процессов может стать каталитическое превращение низших алканов в ароматические углеводороды. Установлено, что в этом процессе наиболее эффективны пентасилсодержащие цеолитные катализаторы в декатионированной форме с одним или несколькими элементами-промоторами [3–5]. Однако технологии, основанные на исполь-

зовании таких катализаторов, практически не реализованы в промышленном масштабе из-за высоких температур процесса (600–800 °С), низкой устойчивости катализаторов к закоксовыванию, непродолжительности рабочих циклов и необходимости частых регенераций.

Несмотря на высокую стабильность алканов C₁–C₄, входящих в состав попутного нефтяного газа, возможна их активация за счет совместных превращений с C₅₊ углеводородами различных классов.

Так, авторы [6–8] при изучении превращения метана, этана, пропана в присутствии сорреагентов (алкенов и более высокомолекулярных алканов) на H-GaAlMFI наблюдали значительное увеличение степени конверсии низших алканов и выхода ароматических углеводородов при пониженных температурах

(450–500 °С). Полученные результаты авторы связывают с активацией алканов C_1 – C_4 за счет переноса водорода к непредельным соединениям.

В работе [9] изучена неокислительная ароматизация пропана и смеси метан/пропан (5 : 1 моль/моль) в присутствии катализатора LaZn-HZSM-5. Автор работы обнаружил увеличение селективности по ароматическим углеводородам при подаче смеси C_2H_4/C_3H_8 по сравнению с превращением пропана.

В работе [10] отмечается значительное увеличение выхода ароматических углеводородов при совместных превращениях метана и сорегента – смеси $n-C_5H_{12}/n-C_6H_{14}$ – в неокислительных условиях в присутствии Zn-HZSM-5.

Цель настоящей работы – исследование модифицированных галлием и платиной высококремнеземных цеолитсодержащих катализаторов в реакциях ароматизации бутана, гексана и их смеси, а также установление взаимосвязи между кислотностью катализатора и его активностью в совместном превращении смеси C_4H_{10}/C_6H_{14} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез высококремнеземных цеолитов (ВКЦ) проводили при температуре 170 °С и давлении 10 атм в течение 120 ч. В качестве структурообразующего агента использовали гексаметилендиамин. Источником кремния служило жидкое стекло следующего состава, %: Na_2O 9, SiO_2 29, H_2O 62; источником алюминия был азотнокислый алюминий (9-водный). Соли модифицирующих металлов: галлий азотнокислый (III) (8-водный), платинохлористоводородную кислоту ($H_2PtCl_6 \cdot 4H_2O$) – вводили в цеолит на стадии гидротермального синтеза. Для перевода в активную Н-форму синтезированные образцы обрабатывали 25 % водным раствором NH_4Cl при 90 °С в течение 2 ч, расход – 10 г раствора на 1 г цеолита. После удаления катионов натрия цеолиты в NH_4 -форме сушили при 110 °С и прокаливали в атмосфере воздуха при 550 °С в течение 6 ч для получения Н-формы высококремнеземного цеолита. Далее цеолит смешивали со связующим (гидроксид алюминия) и добавляли ледяную уксусную кислоту для

пластификации. Гранулы катализатора сушили в течение 24 ч на воздухе и в течение 2 ч в сушильном шкафу при 150 °С, а затем прокаливали при 500 °С в течение 6 ч.

Для исследований приготовлены следующие катализаторы: H-ZSM-5; Pt-HZSM-5 (Pt = 0.05 мас. %); Ga-HZSM-5 (Ga_2O_3 = 1.86 мас. %). Силикатный модуль (SiO_2/Al_2O_3) во всех образцах равен 60. Массовое соотношение цеолит/оксид алюминия составляет 50 : 50.

Каталитические исследования проводили на проточной микрокаталитической установке, снабженной изотермическим реактором со стационарным слоем катализатора. В реактор загружали 1 см³ катализатора (фракция 0.2–0.63 мм). Каталитическую активность образцов в реакции ароматизации измеряли с использованием трех типов сырья – гексан, бутан и их смесь в объемном соотношении 60 : 40 соответственно. Исследования проводились при температурах 400–550 °С, He/C_xH_y = 2 : 1 моль/моль, давлении 1.0 МПа и объемной скорости подачи сырья (ОСПС) 3 ч⁻¹. Состав продуктов реакции анализировали с помощью on line анализа на хроматографе “Цвет-800” с капиллярной колонкой PONA/PIONA компании J&W Scientific. Мерой активности и селективности катализаторов служили степень превращения компонентов сырья и выход целевых продуктов (ароматические углеводороды).

Кислотные свойства катализаторов исследовали методом температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3), которую проводили на хемосорбционном анализаторе AutoChemII 2920 Micromeritics с детектором по теплопроводности. Перед ТПД-экспериментом образцы нагревали в потоке He до 500 °С и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Адсорбцию аммиака проводили при температуре 100 °С в течение 1 ч, используя калиброванную смесь 10 об. % NH_3 в гелии. Величину ТПД аммиака изучали в температурной области 100–500 °С; скорость нагрева измерительной ячейки с образцом составляла 10 °С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Углеводородный состав продуктов реакции, образующихся при превращении C_6H_{14}

ТАБЛИЦА 1

Углеводородный состав продуктов превращения гексана в присутствии катализаторов H-ZSM-5/Al₂O₃, Ga-HZSM-5/Al₂O₃ и Pt-HZSM-5/Al₂O₃. Условия: P = 1.0 МПа, ОСПС = 3 ч⁻¹

Углеводороды, мол. %	H-ZSM-5/Al ₂ O ₃				Ga-HZSM-5/Al ₂ O ₃				Pt-HZSM-5/Al ₂ O ₃			
	Температура, °С				Температура, °С				Температура, °С			
	400	450	500	550	400	450	500	550	400	450	500	550
ΣC ₃ H ₈ + C ₂ H ₆	3.5	13.0	34.1	57.8	6.2	21.5	47.3	66.6	3.6	14.4	35.3	66.9
C ₃ H ₈	51.9	58.2	44.1	21.9	57.5	53.8	30.6	11.2	63.4	62.6	46.1	16.2
C ₄ H ₁₀	26.3	14.1	6.8	2.1	20.0	8.4	2.6	0.5	20.8	10.6	5.8	1.4
C ₅ H ₁₂	5.8	2.1	0.7	0.2	3.0	0.8	0.2	0	3.4	1.2	0.5	0
изо-C ₆ H ₁₄	1.0	0.2	0		0.3	0	0	0	0.4	0.1	0	0
C ₆ H ₁₄	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0.1	0	0	0
ΣArУ	11.5	12.5	14.4	18.1	12.9	15.5	19.3	21.7	8.2	11.2	12.4	15.5
Степень конверсии C ₆ H ₁₄ , %	100	100	100	100	99.9	100	100	100	99.9	100	100	100

на исследуемых катализаторах, приведен в табл. 1. На исходном немодифицированном цеолите (H-ZSM-5) степень превращения гексана составляет 100 % уже при T = 400 °С. Ароматические углеводороды (ArУ) представлены преимущественно бензолом, толуолом и ксилолами, а суммарный их выход составляет 11.5 мол. %. Выход продуктов крекинга (метан, этан, пропан, бутаны, пентаны) равен 87.5 мол. %. С ростом температуры реакции до 550 °С выход ArУ возрастает до 18.1 мол. %, а содержание продуктов крекинга снижается до 82.0 мол. %. Для образца Ga-HZSM-5, как и для немодифицированного пентасила, гексан практически полностью превращается при 400 °С (степень конверсии 99.9 %). Однако селективность образования ArУ возрастает. Так, уже при 400 °С выход ArУ составляет 12.9 мол. %. Дальнейшее повышение температуры до 550 °С сопровождается увеличением выхода ароматических углеводородов до 21.7 мол. %. При этом содержание продуктов крекинга снижается с 86.7 мол. % (T = 400 °С) до 78.3 мол. % (T = 550 °С). Для образца Pt-HZSM-5, как и для немодифицированного пентасила и образца Ga-HZSM-5, гексан практически полностью превращается уже при 400 °С (степень конверсии 99.9 %). Выход ароматических углеводородов увеличивается с 8.2 мол. % (400 °С) до 15.5 мол. % (550 °С). Содержание продуктов крекинга уменьшается с ростом температуры с 91.2 до 84.5 мол. %.

Таким образом, для катализатора с платиной, введенной на стадии гидротермально-

го синтеза, выход ароматических углеводородов снижается во всем диапазоне температур в среднем на 2 мол. % по сравнению с немодифицированным пентасилом (H-ZSM-5). Модифицирование цеолита галлием приводит к росту выхода ArУ по сравнению с H-ZSM-5, что указывает на большую селективность реакции. Кроме того, наблюдаемая динамика увеличения выхода ароматических углеводородов и снижения выхода продуктов крекинга с ростом температуры для образцов H-ZSM-5 и Ga-HZSM-5 свидетельствует о протекании вторичных реакций ароматизации из образующихся углеводородов в результате деструкции гексана.

Углеводородный состав продуктов реакции, образующихся при превращении C₄H₁₀ на исследуемых катализаторах, приведен в табл. 2. Превращение бутана протекает в двух основных направлениях – крекинг и ароматизация. На исходном немодифицированном цеолите (H-ZSM-5) степень превращения бутана составляет 84.6 % при 400 °С, а с ростом температуры до 550 °С она достигает 98.5 %. Выход ArУ при 400 °С равен 2.2 мол. %. Максимальное содержание ArУ в присутствии данного катализатора наблюдается при 550 °С и составляет 13.8 мол. %. Выход углеводородных газов C₁–C₃ в присутствии H-ZSM-5 при 400 °С составляет 69.2 мол. %, значительно возрастает с температурой и при 550 °С достигает 83.5 мол. %. Для катализатора Ga-HZSM-5 степень превращения бутана при 400 °С равна 69.8 %, однако с ростом тем-

ТАБЛИЦА 2

Углеводородный состав продуктов превращения бутана в присутствии катализаторов H-ZSM-5/Al₂O₃, Ga-HZSM-5/Al₂O₃ и Pt-HZSM-5/Al₂O₃. Условия: P = 1.0 МПа, ОСПС = 3 ч⁻¹

Углеводороды, мол. %	H-ZSM-5/Al ₂ O ₃				Ga-HZSM-5/Al ₂ O ₃				Pt-HZSM-5/Al ₂ O ₃			
	Температура, °С				Температура, °С				Температура, °С			
	400	450	500	550	400	450	500	550	400	450	500	550
ΣCН ₄ + C ₂ H ₆	5.0	15.6	41.5	61.4	4.9	18.0	41.2	66.0	12.5	23.4	40.4	60.9
C ₃ H ₈	64.2	63.4	41.2	22.1	47.3	56.4	40.2	16.1	55.2	56.2	43.8	24.7
изо-C ₄ H ₁₀	9.9	6.0	2.4	1.0	9.4	5.6	1.4	0.3	9.3	4.9	2.4	0.8
C ₄ H ₁₀	15.4	7.3	3.3	1.5	30.2	9.8	3.1	0.6	17.8	7.6	3.5	1.3
C ₅ H ₁₂	2.8	1.5	0.5	0.2	3.8	1.5	0.4	0	2.5	1.0	0.4	0.2
ΣArУ	2.2	6.1	11.1	13.8	3.7	8.5	13.7	17.0	2.8	7.0	9.5	12.2
Степень конверсии C ₄ H ₁₀ , %	84.6	92.7	96.7	98.5	69.8	90.2	96.9	99.4	82.2	92.4	96.5	98.7

пературы до 550 °С она повышается до 99.4 %. При этом добавление Ga существенно улучшает каталитические свойства исходного цеолита. Модифицирование приводит к уменьшению выхода углеводородов C₁-C₃ (52.2 мол. % при 400 °С и 82.1 мол. % при 550 °С) и увеличению выхода ArУ (3.7 мол. % при 400 °С и 17.0 % мол. при 550 °С). Рост активности Ga-HZSM-5 по сравнению с исходным цеолитом можно объяснить большой реакционной способностью атомов галлия по отношению к отрыву гидрид-ионов от насыщенных молекул с образованием высокорективных аллильных промежуточных соединений [11]. Модифицирование цеолита платиной способствует незначительному снижению каталитической активности исходного пентасила в превращении бутана

при сравнительно близких значениях степени конверсии. Так, выход ArУ при 400 °С составляет 2.8 мол. % и при 550 °С повышается до 12.2 мол. %, что в среднем на 1 мол. % меньше, чем выход ArУ, образующихся при этих же температурах в присутствии H-ZSM-5.

Таким образом, введение металлов в цеолит ZSM-5 на стадии гидротермального синтеза не оказывает заметного влияния на конверсию бутана. При этом введение галлия способствует снижению выхода углеводородных газов и увеличению содержания ArУ, что указывает на большую селективность реакции для данного катализатора по сравнению с исходным цеолитом и катализатором Pt-HZSM-5.

Качественно углеводородный состав продуктов, образующихся при совместной кон-

ТАБЛИЦА 3

Углеводородный состав продуктов превращения смеси C₄H₁₀/C₆H₁₄ (40/60 мол. %) в присутствии катализаторов H-ZSM-5/Al₂O₃, Ga-HZSM-5/Al₂O₃ и Pt-HZSM-5/Al₂O₃. Условия: P = 1.0 МПа, ОСПС = 3 ч⁻¹

Углеводороды, мол. %	H-ZSM-5/Al ₂ O ₃				Ga-HZSM-5/Al ₂ O ₃				Pt-HZSM-5/Al ₂ O ₃			
	Температура, °С				Температура, °С				Температура, °С			
	400	450	500	550	400	450	500	550	400	450	500	550
ΣCН ₄ + C ₂ H ₆	4.3	11.2	30.6	55.4	7.2	20.1	25.9	62.2	6.7	12.9	26.9	43.0
C ₃ H ₈	52.9	59.1	48.8	26.1	60.4	57.0	49.1	17.3	53.9	53.8	48.6	36.2
изо-C ₄ H ₁₀	13.6	8.0	3.4	0.9	9.3	4.1	4.2	0.3	11.9	8.2	4.8	2.4
C ₄ H ₁₀	13.4	9.8	4.6	1.5	8.8	5.7	1.8	0.6	14.1	12.7	6.9	3.9
C ₅ H ₁₂	4.9	2.2	0.8	0.2	2.4	0.9	1.3	0	4.6	2.6	1.2	0.5
изо-C ₆ H ₁₄	0.8	0.2	0	0	0.2	0	0	0	0.6	0.2	0	0
C ₆ H ₁₄	0.1	0.1	0	0	0.1	0	0	0	0.1	0.1	0	0
ΣArУ	9.9	9.5	12.0	16	11.7	12.2	17.6	19.7	8.1	9.6	11.7	14

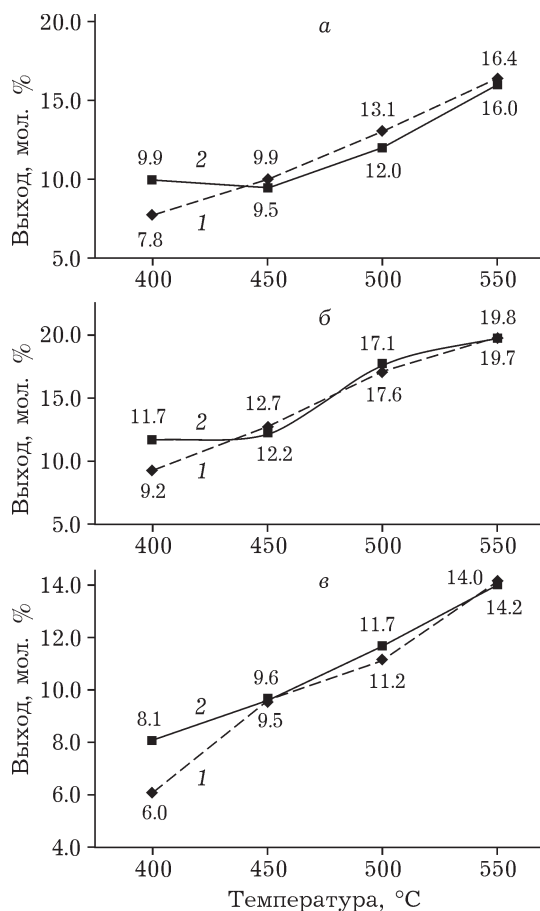


Рис. 1. Содержание ароматических углеводородов, полученных из смеси C_6H_{14}/C_4H_{10} в присутствии H-ZSM-5/Al₂O₃ (а), Ga-HZSM-5/Al₂O₃ (б), Pt-HZSM-5/Al₂O₃ (в): 1 – рассчитанное по аддитивности, 2 – экспериментальное.

версии бутана и гексана, не отличается от состава углеводородов, которые образуются при их индивидуальном превращении; наблюдаются лишь количественные изменения (табл. 3). В присутствии H-ZSM-5 выход АрУ с ростом температуры от 400 до 550 °C увеличивается с 9.9 до 16 мол. %. Выход углеводородных газов C_1-C_3 в присутствии исходного цеолита при 400 °C равен 57.2 мол. %, значительно возрастает с температурой и при 550 °C достигает 81.5 мол. %. Наибольшую активность в превращении смеси бутан/гексан проявляет катализатор Ga-HZSM-5: выход АрУ при 550 °C равен 19.7 мол. %, что на 3.7 мол. % больше по сравнению с выходом АрУ, образующихся при этой же температуре в присутствии H-ZSM-5. С введением платины каталитическая активность в превращении смеси C_4H_{10}/C_6H_{14} , как и в превращении индивиду-

альных компонентов, несколько снижается: выход АрУ при 400 °C равен 8.1 мол. %, при 550 °C он достигает 14.0 мол. %. Выход алканов C_1-C_3 при 400 °C составляет 60.6 мол. % и возрастает до 79.2 мол. % при температуре 550 °C.

На рис. 1 приведены данные по теоретическому содержанию АрУ (рассчитаны по аддитивности), которые можно получить из смеси гексан/бутан в случае, если бы они превращались параллельно, т. е. независимо друг от друга. Здесь же представлены экспериментально полученные данные по содержанию АрУ. В присутствии H-ZSM-5 рассчитанное количество АрУ при 400 °C составляет 7.8 мол. %, достигая 16.4 мол. % при 550 °C (см. рис. 1, а). Экспериментально полученный выход ароматических углеводородов при 400 °C составил 9.9, при 550 °C – 16.0 мол. %. Для катализатора Ga-HZSM-5 рассчитанное количество АрУ при 400 °C равно 9.2 мол. % и повышается с ростом температуры до 19.8 % мол. ($T = 550$ °C) (см. рис. 1, б). Экспериментально полученный выход АрУ при 400 °C равен 11.7 мол. %, а при 550 °C – 19.7 мол. %. В присутствии катализатора Pt-HZSM-5 рассчитанное количество АрУ при 400 °C равно 6.0 мол. %, при 550 °C – 14.2 мол. % (см. рис. 1, в). Экспериментально полученный выход АрУ при 400 °C составил 8.1 мол. %, при 550 °C – 14.0 мол. %.

Таким образом, на всех образцах (H-ZSM-5, Ga-HZSM-5, Pt-HZSM-5) фактический выход

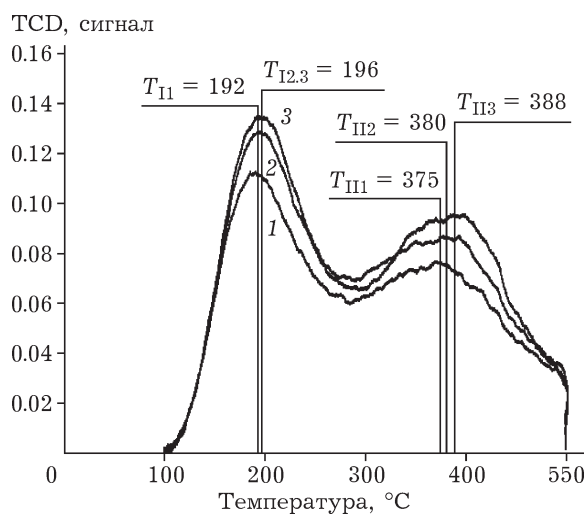


Рис. 2. Кривые ТПД аммиака для катализаторов: H-ZSM-5/Al₂O₃ (1), Ga-HZSM-5/Al₂O₃ (2), Pt-HZSM-5/Al₂O₃ (3).

ТАБЛИЦА 4

Температурные максимумы десорбции аммиака и суммарное количество кислотных центров (С) для разных образцов катализаторов

Образцы	$T_I^{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$T_{II}^{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	С, мкмоль/г
H-ZSM-5/ Al_2O_3	192	375	619
Ga-HZSM-5/ Al_2O_3	196	380	718
Pt-HZSM-5/ Al_2O_3	196	388	744

ароматических соединений практически полностью совпадает с теоретически рассчитанным количеством ArY , которое можно получить из смеси бутан/гексан (при температурах 450–550 °С разность не превышает 0.5 мол. %). Скорее всего, бутан и гексан превращаются независимо друг от друга на активных центрах катализатора, а эффект сопряжения отсутствует.

Ранее в работах [12, 13] при изучении совместного превращения бутана и гексана на алюмоплатиновых катализаторах мы установили, что эффект сопряжения молекул наблюдается только на бинарных центрах $\text{Pt}^\sigma\text{-L}_z$, где Pt^σ – электронно-дефицитная платина с зарядом +2, а L_z – кислотный центр Льюиса на носителе. При этом соотношение $\text{L}_z/\text{Pt}^\sigma$ должно составлять от 1 до 2. Очевидно, что в случае цеолитных образцов необходимо также оптимизировать соотношение кислотных и металлических активных центров на поверхности катализатора.

Изучение кислотных свойств исследуемых образцов проводилось методом ТПД аммиака. При десорбции аммиака с поверхности H-ZSM-5 на ТД-спектре наблюдается два пика с $T_{\text{макс}}$, равной 192 и 375 °С, которым соответствуют два типа кислотных центров (рис. 2). Центры, обнаруженные в интервале 100–250 °С, могут относиться преимущественно к кислотным льюисовским центрам (L-центры), а центры в более высокотемпературной области, вероятно, относятся к сильным кислотным брэнстедовским центрам (В-центры) [14, 15]. Для образца, модифицированного галлием, максимумы обоих пиков несколько смещаются в область более высоких температур ($T_I^{\text{макс}}=196$ °С, $T_{II}^{\text{макс}}=380$ °С), что свидетельствует об увеличении силы кислотных центров. С введением Pt указанные различия

приобретают более выраженный характер: температура пика в высокотемпературной области смещается до 388 °С.

В табл. 4 приведены данные по концентрации кислотных центров в исследуемых катализаторах. Видно, что с добавлением Ga общее количество кислотных центров возрастает до 718 мкмоль/г по сравнению с исходным H-ZSM-5 (619 мкмоль/г). Содержание кислотных центров для Pt-HZSM-5 достигает 744 мкмоль/г. Высокая крекирующая активность образца, модифицированного платиной, по-видимому, обусловлена увеличением силы и числа кислотных брэнстедовских центров по сравнению с исходным цеолитом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что для исследуемых катализаторов при добавлении в реакционную среду к бутану гексана состав продуктов реакции качественно не изменяется, наблюдаются лишь количественные изменения в выходе ароматических углеводородов и углеводородных газов. При этом увеличение температуры реакции приводит к снижению выхода углеводородных газов и увеличению выхода ароматических углеводородов.

Наибольшей активностью в превращении исследуемых алканов в ароматические углеводороды обладает катализатор Ga-HZSM-5. Обнаружено, что при введении 0.05 мас. % Pt в цеолит на стадии гидротермального синтеза незначительно снижается активность катализатора в превращении алканов. Установлено, что на всех образцах (H-ZSM-5, Ga-HZSM-5, Pt-HZSM-5) отсутствует эффект сопряжения двух молекул с разной молекулярной массой (бутан/гексан).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Кирюшин П. А., Книжников А. Ю., Кочи К. В., Пузанова Т. А., Уваров С. А. Попутный нефтяной газ в России: Сжигать нельзя, перерабатывать. М.: Всемирный фонд дикой природы (WWF), 2013. 88 с.
- 2 Архипов Н. А., Галкин Ю. В., Галкина А. А., Гимади В. И., Грушевенко Д. А., Грушевенко Е. В., Гутник А. Л., Елисеева О. А., Иващенко А. С., Капустин Н. О., Козина Е. О., Кулагин В. А., Курдин А. А., Макаров И. А., Макарова А. С., Малахов В. А., Мельникова С. И., Осипова Е. Д., Сурова Е. В., Тарасов А. Э., Ур-

- ванцева Л. В., Хоршев А. А., Яковлева Д. Д. Прогноз развития энергетики мира и России до конца 2040 года. М.: ИНЭИ РАН, 2014. 170 с.
- 3 Нефедов Б. К., Коновальчиков Л. Д., Ростантин Н. Н. Катализаторы нефтепереработки и нефтехимии на основе высококремнеземных цеолитов // Тем. обзор / ЦНИИТЭнефтехим. Москва, 1987. 60 с.
- 4 Дорогочинский А. З., Проскурин А. Л. Ароматизация низкомолекулярных парафиновых углеводородов на цеолитных катализаторах // Тем. обзор / ЦНИИТЭнефтехим. Москва, 1989. 82 с.
- 5 Карташев И. Ю. Ароматизация легких алканов на промотированных высококремнеземных цеолитах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2005. 24 с.
- 6 Choudhary V. R., Kinage A. K., Choudhary T. V. // *Science*. 1997. Vol. 275. P. 1286–1288.
- 7 Choudhary V. R., Kinage A. K., Choudhary T. V. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997. Vol. 36, No. 12. P. 1305–1308.
- 8 Choudhary V. R., Kinage A. K., Choudhary T. V. // *Chem. Commun.* 1996. P. 2545–2546.
- 9 Zheng L., Xuan D., Guo J., Lou H., Zheng X. // *J. Nat. Gas Chem.* 2006. Vol. 15. P. 52–57.
- 10 Anunziata O. A., Mercado G. G., Pierella L. B. // *Catal. Lett.* 2004. Vol. 5. P. 401–405.
- 11 Миначев Х. М., Хаджиев С. Н., Дергачев А. А., Бондаренко Т. Н., Харсон М. С., Косолапова А. П. // *ДАН*. 1994. Т. 337, № 2. С. 215–218.
- 12 Пашков В. В., Голинский Д. В., Удрас И. Е., Белый А. С. // *Нефтехимия*. 2009. Т. 49, № 6. С. 496–501.
- 13 Пашков В. В., Голинский Д. В., Удрас И. Е., Паукштис Е. А., Белый А. С. // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51, № 4. С. 296–302.
- 14 Коваль Л. М., Гайворонская Ю. И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1999. Т. 42, № 6. С. 121–126.
- 15 Ерофеев В. И., Трофимова А. С., Коваль Л. М., Рябов Ю. В. // *Журн. прикл. химии*. 2000. Т. 73, № 12. С. 1969–1974.