

УДК 661.183.6, 665.733, 541.128

DOI: 10.15372/KhUR2020223

Влияние рения на физико-химические свойства цеолита типа MFI и динамику его дезактивации в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти

Л. М. ВЕЛИЧКИНА, Я. Е. БАРБАШИН, А. В. ВОСМЕРИКОВ

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)**E-mail: mps@ipc.tsc.ru*

Аннотация

На основе высококремнеземного цеолита семейства пентасил типа MFI с силикатным модулем 40 приготовлены катализаторы, содержащие введенный различными способами рений. Модифицирование цеолита рением приводит к изменению его текстурных характеристик: уменьшению величин удельной поверхности, объема и диаметра пор. Наиболее заметное снижение этих показателей наблюдается при использовании методов пропитки и ионного обмена. Применение ренийсодержащих цеолитных катализаторов в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти позволяет увеличить выход жидких продуктов – высокооктановых бензинов, характеризующихся пониженным содержанием ароматических углеводородов и высоким показателем октанового числа. Снижение ароматизирующей активности ренийсодержащих образцов способствует, наряду с улучшением экологических характеристик получаемых бензинов, увеличению времени стабильной работы катализаторов. Введение рения существенно снижает количество коксовых отложений, образующихся на исследуемых катализаторах в ходе процесса за счет повышения скорости реакции гидрирования. По динамике образования коксовых отложений Re/MFI катализаторы, приготовленные различными способами, располагаются в следующий ряд: ионный обмен < ультрадисперсный порошок < пропитка < смешение с солью < без модифицирования. Углеродные продукты уплотнения, образующиеся на ренийсодержащих катализаторах, менее конденсированы и более однородны по сравнению с коксом, содержащимся на немодифицированном цеолите. По степени снижения каталитической активности или ароматизирующей способности за одинаковое время работы исследуемые катализаторы можно расположить в следующий ряд: MFI (без модифицирования) > Re/MFI (ионный обмен) > Re/MFI (ультрадисперсный порошок) > Re/MFI (пропитка) > Re/MFI (смешение с солью).

Ключевые слова: цеолит типа MFI, рений, модифицирование, кокс

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы, содержащие металл, нанесенный на различные носители (оксиды алюминия, кремния, цеолиты и др.), имеют большое промышленное значение. При создании активной поверхности важно использовать модификатор, который не подвергается рекристаллизации в процессе катализа. С этой точки зрения рений представляет большой интерес, так как

он обладает высокой температурой плавления (3186 °С) и плотностью (21.02 г/см³). Высокая растворимость солей рения в воде позволяет модифицировать катализаторы методами пропитки (ПР) и ионного обмена (ИО). Будучи активным дегидрирующим агентом, рений ускоряет реакции отрыва и переноса протона в молекулах углеводородов, поэтому используется в процессах нефтепереработки: гидрировании фракций промышленных смесей синтетических

жирных кислот и гидроформилирования пропилена, метатезисе олефинов, крекинге *n*-алканов и крупнотоннажном процессе – риформинге [1–5]. Применение в промышленности платино-ренийевых катализаторов позволило увеличить производительность установок риформинга, снизить затраты путем замены большей части платины на рений, повысить выход бензина и срок службы каталитических систем, при этом вопросам повышения стабильности уделяется особое внимание [6, 7].

Одно из главных препятствий на пути широкого использования катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов в промышленно значимых процессах – их сравнительно низкая стабильность. Для снижения содержания кокса и степени его конденсации в работе [8] рассмотрено модифицирование поверхности цеолита путем структурно-селективного ИО. Для этого подбирают поливалентные катионы, которые в водном растворе образуют вокруг себя сольватную оболочку, препятствующую проникновению катионов в объем цеолитных кристаллов. Изменение удельной активности центров коксообразования способствует значительному повышению стабильности работы цеолитных катализаторов.

Ранее нами было показано [9], что применение различных способов введения рения в высококремнеземный цеолит увеличивает выход целевых продуктов – высокооктановых бензинов, характеризующихся пониженным содержанием ароматических углеводородов и высоким показателем октанового числа. Уменьшение количества ароматических углеводородов в получаемых бензинах наряду с улучшением их экологических показателей должно способствовать увеличению времени стабильной работы катализатора.

Цель настоящей работы – исследование влияния способа модифицирования рением на физико-химические свойства цеолита типа MFI и динамику его дезактивации в процессе переработки прямогонной бензиновой фракции нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модифицирование цеолита MFI с силикатным модулем 40 проведено методами ИО, ПР (“мокрый” способ) и сухого смешения с перренатом аммония (NH_4ReO_4) (СС), а также с ультрадисперсным порошком (УДП) рения (“сухой” способ). Содержание рения в катализаторах составляло 0.5 мас. %, средний размер частиц УДП

рения ~770 нм. Сухое механическое смешение цеолита с солью или УДП рения проводили в вибромельнице КМ-1 на воздухе в течение 2 ч. Катализаторы, модифицированные ИО и ПР, сушили при 100 °С в течение 5 ч до постоянной массы. Затем эти образцы и образец, полученный сухим смешением с солью рения (СС), прокаливали при 550 °С в течение 4 ч. Цеолит, модифицированный УДП рения, не прокаливали для сохранения свойств УДП. Полученные порошкообразные смеси прессовали в таблетки, измельчали и отбирали для испытаний фракцию 0.5–1.0 мм.

Удельную поверхность катализаторов (*S*) определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (ВЕТ) из данных низкотемпературной (–196 °С) адсорбции азота, полученных с использованием автоматического газоадсорбционного анализатора Sorbtometer M (ЗАО “КАТАКОН”, Россия). Для очистки поверхности образцов перед началом измерений проводили их “тренировку”, заключающуюся в прогреве при 260 °С в течение 100 мин в стационарном потоке гелий-азотной смеси заданного состава. Десорбцию азота осуществляли при 40 °С. Объем и размер пор образцов вычисляли с помощью модели ВЖН (Varett–Joyner–Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции при относительном давлении $P/P_0 = 0.99$.

Каталитическая активность и стабильность исходного цеолита и ренийсодержащих катализаторов, полученных на его основе, исследована в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции ($T_{\text{н.к.}} = 155$ °С) нефти состава (мас. %): циклоалканы $\text{C}_5\text{--C}_{10}$ (37 %), изоалканы $\text{C}_4\text{--C}_{10}$ (30 %), *n*-алканы $\text{C}_3\text{--C}_{14}$ (25 %), ароматические углеводороды $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ (8 %); октановое число по исследовательскому методу составляет 70 пунктов.

Процесс проводился в течение 30 ч при атмосферном давлении, температуре 380 °С и объемной скорости подачи сырья 2 ч^{–1} в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора. Объем загружаемого в реактор катализатора составлял 4 см³, а размер его гранул – 0.5–1.0 мм. В качестве показателя каталитической активности образцов использовалось содержание ароматических углеводородов в получаемых бензинах.

Анализ состава исходного сырья и продуктов его превращения осуществляли методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа “Хроматэк–Кристалл 5000.2” (ГК

“Новые технологии”, Россия). Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку BP-1 PONA (100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм), а газовой фазы – капиллярную GS-Gas-Pro (60 м × 0.32 мм) и набивную Carbosieve S-II (4 м × 2 мм, 60/80 меш) колонки. Октановые числа исходного сырья и полученных катализаторов определялись расчетным методом на основе хроматографических данных.

Изучение природы коксовых отложений, образующихся на поверхности исследуемых катализаторов в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти, проводили методом термического анализа с помощью дериватографа Q-1500 D системы Паулик-Паулик-Эрдей (МОМ, Венгрия). Для обработки результатов измерений использовали программный продукт Tanaliz, обеспечивающий контроль и измерение температуры (T) и скорости (W) нагрева образца, изменения массы образца ($ТГ$), тепловых эффектов (ДТА). Скорость нагревания составляла 10 °С/мин, масса исследуемого образца – 400 мг, измерения проводились в атмосфере воздуха. В качестве образца сравнения использовался оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 показано изменение текстурных характеристик цеолита MFI при его модифицировании рением различными методами. Исходный цеолит имеет наибольшие удельную поверхность и объем (в том числе мезо- и микропор). Модифицирование цеолита рением во всех случаях приводит к уменьшению этих показателей. Меньше всего удельная поверхность снижается при добавлении в цеолит УДП Re, который, располагаясь преимущественно на поверхности цеолита, блокирует доступ молекул адсорбата к поверхности образца, о чем свиде-

тельствуем уменьшение среднего диаметра пор с 2.00 до 1.68 нм, но при этом способствует увеличению объема мезопор. Сухое смешение цеолита с NH_4ReO_4 также приводит к уменьшению величины удельной поверхности. Однако наиболее значительно она снижается при использовании “мокрых” способов модифицирования – ПР и ИО, при этом диаметр и объем пор существенно не изменяются.

В табл. 2 приведен состав газообразных продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти, полученных через 1, 15 и 30 ч работы исходного и ренийсодержащих цеолитов. Для всех катализаторов в образующихся газах преобладают n -алканы, существенно меньше содержится изоалканов, в незначительных количествах присутствуют алкены. С увеличением продолжительности работы катализаторов повышается выход n -алканов с одновременным уменьшением содержания изоалканов и алкенов в результате дезактивации их активных центров. Можно отметить, что на ренийсодержащих катализаторах образуется гораздо больше легких изоалканов по сравнению с исходным образцом.

Полученные на всех образцах катализаты одинаковы по качественному составу, но различаются по содержанию отдельных углеводородов (табл. 3). Как и в случае газообразных продуктов реакции, в бензинах с увеличением времени работы катализаторов повышается содержание n -алканов, а концентрация других углеводородов снижается. Наблюдаемые закономерности связаны с частичной потерей каталитической активности катализаторов в результате зауглероживания их поверхности. Однако снижение каталитической активности происходит неравномерно. Так, после 1 ч работы наибольшую ароматизирующую активность проявляет цеолит, модифицированный УДП Re (содержание аренов

ТАБЛИЦА 1

Текстурные характеристики цеолитных катализаторов

Катализатор	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{мезо}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D, \text{ нм}$
MFI	443	158	285	0.19	0.06	0.13	2.00
Re/MFI (УДП)	416	137	279	0.17	0.10	0.07	1.68
Re/MFI (CC)	364	112	252	0.17	0.05	0.12	1.87
Re/MFI (ПР)	346	121	225	0.17	0.06	0.11	1.98
Re/MFI (ИО)	334	95	239	0.17	0.05	0.12	2.00

Примечание. $S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность катализатора, измеренная по методу ВЕТ; $S_{\text{мезо}}, S_{\text{микро}}$ – удельная поверхность мезо- и микропор; $V_{\text{общ}}$ – общий удельный объем пор; $V_{\text{мезо}}, V_{\text{микро}}$ – удельный объем мезо- и микропор; D – средний диаметр пор.

ТАБЛИЦА 2

Состав газообразных продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах, %

Катализатор	Продукты	Длительность процесса, ч		
		1	15	30
MFI	<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	71.4	73.9	75.1
	Изоалканы C ₄ -C ₅	25.9	24.2	23.3
	Алкены C ₂ -C ₄	2.7	1.9	1.6
Re/MFI (УДП)	<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	70.4	73.8	75.5
	Изоалканы C ₄ -C ₅	27.2	24.7	23.2
	Алкены C ₂ -C ₄	2.4	1.5	1.3
Re/MFI (CC)	<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	69.8	71.8	72.5
	Изоалканы C ₄ -C ₅	27.1	26.5	25.9
	Алкены C ₂ -C ₄	3.1	1.7	1.6
Re/MFI (ИО)	<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	68.8	70.5	71.9
	Изоалканы C ₄ -C ₅	28.2	27.6	26.6
	Алкены C ₂ -C ₄	3.0	1.9	1.5
Re/MFI (ПР)	<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	66.7	68.9	70.5
	Изоалканы C ₄ -C ₅	30.2	29.1	28.2
	Алкены C ₂ -C ₄	3.1	2.0	1.3

34.0 мас. %), наименьшую – образец, полученный методом ПР (22.2 мас. %). Через 15 ч по-прежнему максимальное количество ароматических углеводородов образуется на образце Re/MFI (УДП) – 22.1 мас. %, а минимальное – на исходном MFI (13.1 мас. %). После 30 ч реакции эта зависимость продолжает сохраняться. Показатели октановых чисел получаемых бензинов снижаются с увеличением времени работы катализаторов. Таким образом, если за меру каталитической активности принять содержание ароматических углеводородов в продуктах реакции, то их количество уменьшилось для образцов: MFI – в 2.6; Re/MFI (ИО) – в 1.9; Re/MFI (УДП) – в 1.8; Re/MFI (ПР) – в 1.6; Re/MFI (CC) – в 1.4 раза.

На рис. 1 приведены данные термического анализа (ДТА и ТГ) исходного MFI и ренийсодержащих катализаторов, проработавших в процессе облагораживания прямогонного бензина в течение 30 ч. Кривые ДТА для всех образцов имеют схожий вид, а кривые ДТГ для исходного MFI и образца Re/MFI (ПР) при низких температурах (в области десорбции воды) отличаются от трех других. Удалением адсорбированной и слабосвязанной воды обусловлены эндотермические эффекты в области 117–194 °С и соответствующие им максимумы на кривых ДТГ. На дериватограммах также указано изменение массы по отношению к массе навески закоксованных образцов катализаторов. Для количественного сопоставления результатов ис-

ТАБЛИЦА 3

Состав жидких продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах, %

Катализатор	Продукты	Длительность процесса, ч		
		1	15	30
MFI	<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₂	6.4	29.1	33.5
	Изоалканы C ₄ -C ₁₀	33.0	28.5	28.1
	Арены C ₆ -C ₁₂	28.0	13.1	10.6
	Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	28.6	26.5	25.7
	Алкены C ₄ -C ₁₀	4.0	2.8	2.1
	Октановое число	92	76	72
Re/MFI (УДП)	<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₂	10.1	28.5	31.9
	Изоалканы C ₄ -C ₁₀	35.0	29.1	28.9
	Арены C ₆ -C ₁₂	34.0	22.1	19.0
	Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	18.1	18.0	17.9
	Алкены C ₄ -C ₁₀	2.8	2.3	2.3
	Октановое число	94	82	80
Re/MFI (CC)	<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₂	11.8	23.9	28.4
	Изоалканы C ₄ -C ₁₀	34.2	29.1	28.7
	Арены C ₆ -C ₁₂	26.0	20.9	18.1
	Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	24.4	23.2	22.6
	Алкены C ₄ -C ₁₀	3.6	2.9	2.2
	Октановое число	89	81	78
Re/MFI (ИО)	<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₂	9.9	22.7	29.7
	Изоалканы C ₄ -C ₁₀	34.9	30.4	29.3
	Арены C ₆ -C ₁₂	25.3	18.4	13.2
	Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	26.5	25.8	25.4
	Алкены C ₄ -C ₁₀	3.4	2.7	2.4
	Октановое число	91	80	73
Re/MFI (ПР)	<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₂	13.4	28.5	32.8
	Изоалканы C ₄ -C ₁₀	36.9	28.5	28.0
	Арены C ₆ -C ₁₂	22.2	17.1	14.1
	Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	23.9	23.7	22.7
	Алкены C ₄ -C ₁₀	3.6	2.2	2.1
	Октановое число	90	79	75

пользовали величину, отнесенную к массе “чистого” (после выжигания кокса) катализатора. Пересчитанные соответствующим образом значения приведены в табл. 4.

Минимальное количество воды содержалось на образце MFI, а из модифицированных – на образце Re/MFI (ПР). Для других ренийсодержащих катализаторов количество выделившейся воды было больше, при этом максимум ее удаления сдвинут в область более высоких температур. Широкие четко выраженные низко- и высокотемпературные плечи на кривых ДТГ и ДТА исследуемых образцов указывают на неоднородность образовавшегося на них кокса и присутствие нескольких его форм. Наблюдаемые выше 340 °С экзотермические эффекты и пики на кривых ДТГ соответствуют удалению коксовых отложений. При температуре 340 °С коксовые отложения, содержащиеся на исход-

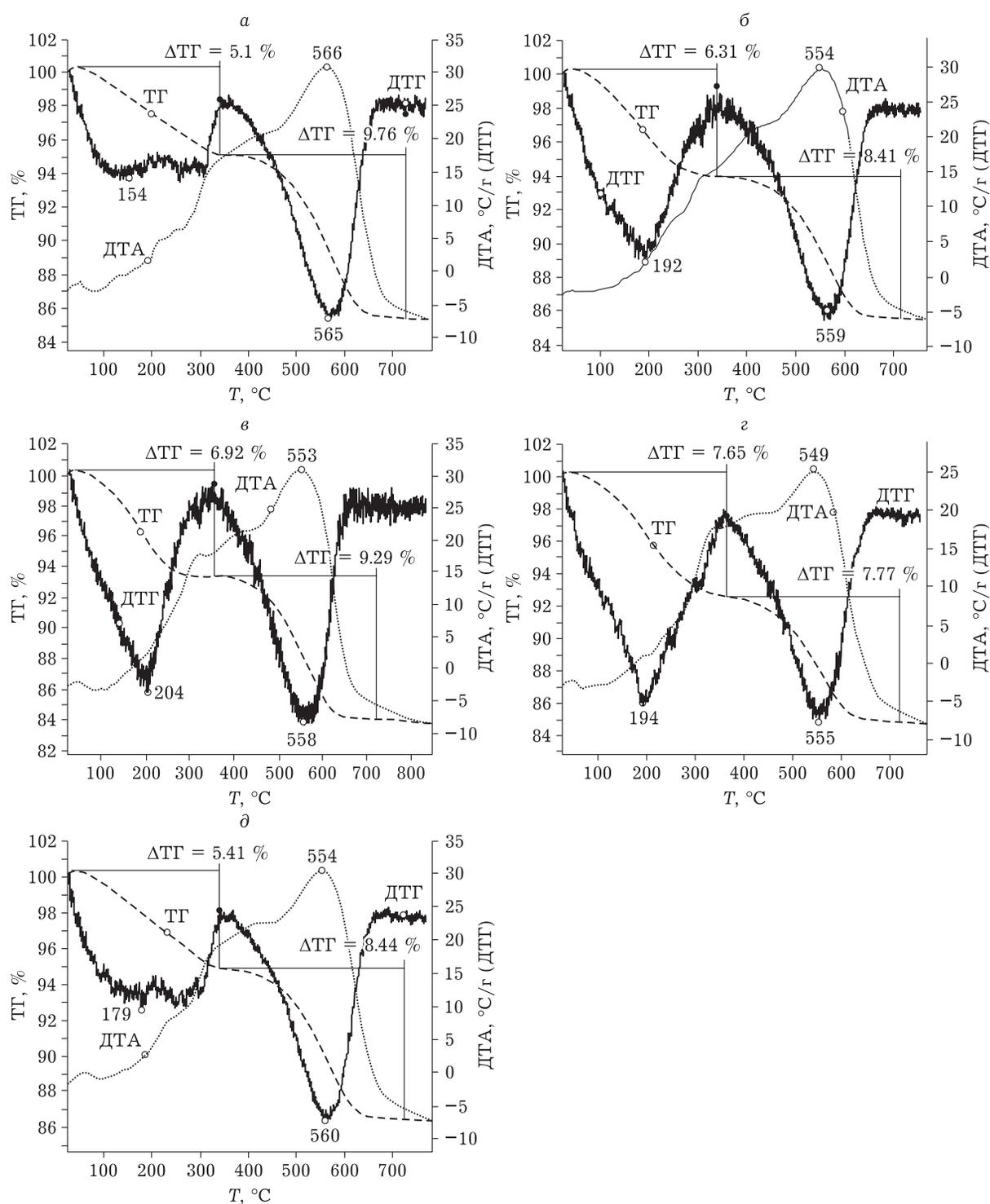


Рис. 1. Данные термического анализа для катализаторов MFI (а), Re/MFI (УДП) (б), Re/MFI (СС) (в), Re/MFI (ИО) (г), Re/MFI (ПР) (д), проработавших в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти в течение 30 ч.

ном цеолите и образцах Re/MFI (ПР) и Re/MFI (УДП), начинают выгорать. Цеолитные катализаторы, полученные методами СС и ИО, имеют более высокие температуры начала удаления кокса (354 и 360 °С соответственно), что свидетельствует об образовании на них более кон-

денсированных углеродных отложений. Температура окончания выгорания углеродных продуктов для всех исследованных катализаторов (кроме немодифицированного цеолита MFI) составляет 660 °С. По температурным максимумам выгорания кокса катализаторы можно располо-

ТАБЛИЦА 4

Данные термического анализа для катализаторов, проработавших в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти в течение 30 ч

Катализатор	Изменение массы, %		Температура выгорания кокса, °С		
	Вода	Кокс	Начало	Максимум	Окончание
MFI	-5.10 (117 °С)	-9.76	340	574	666
Re/MFI (УДП)	-6.31 (192 °С)	-8.41	340	566	660
Re/MFI (CC)	-6.92 (194 °С)	-9.29	354	563	660
Re/MFI (ИО)	-7.65 (194 °С)	-7.77	360	558	660
Re/MFI (ПР)	-5.41 (117 °С)	-8.44	340	563	660

Примечание. В таблице приведены значения изменения масс по отношению к массе "чистых" (после выжигания кокса до 900–1000 °С) катализаторов. В скобках указаны соответствующие температуры максимумов пиков на кривых ДТГ удаления адсорбированной воды.

жить следующим образом: Re/MFI (ИО) < MFI (без модифицирования) < Re/MFI (CC) ≈ Re/MFI (ПР) < Re/MFI (УДП).

По данным термического анализа, общая масса коксовых отложений для исходного цеолита после 30 ч работы в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти составляет 9.76 %. Это самое высокое содержание кокса, на ренийсодержащих катализаторах его образуется меньше. В зависимости от способа модифицирования цеолита количество кокса увеличивается в ряду: Re/MFI (ИО) < Re/MFI (УДП) < Re/MFI (ПР) < Re/MFI (CC) < MFI (без модифицирования). Таким образом, независимо от способа введения рения в цеолит происходит существенное снижение образования коксовых отложений на катализаторах, что связано с увеличением скорости реакции гидрирования. Следует отметить, что на модифицированном рением цеолите Re/MFI (ИО) не только образуется наименьшее количество кокса, но и продукты уплотнения выгорают в более низкотемпературной области, в узком интервале температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение различными способами рения в цеолит MFI приводит к снижению величин удельной поверхности, объема и диаметра пор. Наиболее заметные изменения этих показателей наблюдаются при использовании "мокрых" способов модифицирования – пропитки и ионного обмена.

Снижение ароматизирующей активности ренийсодержащих образцов способствует уменьшению коксообразования за счет повышения скорости реакции гидрирования и, как след-

ствии, увеличению времени стабильной работы катализаторов. В зависимости от способа модифицирования количество содержащегося в катализаторах кокса увеличивается в ряду: Re/MFI (ионный обмен) < Re/MFI (ультрадисперсный порошок) < Re/MFI (пропитка) < Re/MFI (смешение с солью) < MFI (без модифицирования). Углеродные продукты уплотнения, образующиеся на ренийсодержащих катализаторах, менее конденсированы и более однородны по сравнению с коксом, содержащимся на немодифицированном цеолите. По степени снижения каталитической активности или ароматизирующей способности за одинаковое время работы исследуемые катализаторы располагаются в следующий ряд: MFI (без модифицирования) > Re/MFI (ионный обмен) > Re/MFI (ультрадисперсный порошок) > Re/MFI (пропитка) > Re/MFI (смешение с солью).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.1), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ряшенцева М. А. Ренийсодержащие катализаторы в нефтехимии и органических реакциях // Вестн. МИТХТ. 2007. Т. 2, № 2. С. 12–26.
- 2 Котов С. В., Финкельштейн Е. Ш., Черных С. П., Шабалина Т. Н., Тьщенко В. А., Милованцева В. И. Оптимизация условий приготовления алюморениевого катализатора метатезиса олефинов // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47, № 3. С. 471–474.
- 3 Лахова А. И., Валиева Г. Р., Валиева А. А., Каралин Э. А., Петров С. М., Башкирцева Н. Ю. Исследование активности каталитической системы Al-Cl-Re в реакциях крекинга *n*-гексана // Химия и технология топлив и масел. 2019. № 1 (611). С. 3–7.

- 4 Кустов Л. М. Раскрытие циклов ароматических и нефтяных углеводородов – новый путь улучшения качества топлив // Катализ в промышленности. 2011. № 4. С. 18–30.
- 5 Кирьянов Д. И., Смоликов М. Д., Голинский Д. В., Белопухов Е. А., Затолокина Е. В., Удрас И. Е., Белый А. С. История развития и современное состояние процесса каталитического риформинга в России. Опыт промышленного производства и эксплуатации новых катализаторов риформинга серии ПР // Рос. хим. журн. 2018. Т. 62, № 1–2. С. 12–23.
- 6 Кузнецов П. Н., Твердохлебов В. П., Кузнецова Л. И., Казбанова А. В., Зеер Г. М., Кинзуль А. П. Физико-химические свойства отработанного платино-рениевого катализатора риформинга на Ачинском НПЗ // Нефтехимия. 2013. Т. 53, № 6. С. 436–441.
- 7 Крылов В. А., Ходяшев Н. Б., Подвинцев И. Б., Болотова Е. С., Чиркова Н. А. Влияние характера коксовых отложений на показатели работы платино-рениевого катализатора риформинга // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 5. С. 14–18.
- 8 Ечевский Г. В., Коденев Е. Г., Носырева Г. Н. Способы повышения стабильности каталитического действия цеолитов типа MFI и увеличения общего срока службы катализаторов на их основе // Катализ в промышленности. 2013. № 4. С. 16–23.
- 9 Величкина Л. М., Восмерилов А. В. Облагораживание прямой бензиновой фракции нефти на ренийсодержащих цеолитах типа ZSM-5 // Нефтепереработка и нефтехимия. 2017. № 5. С. 7–13.