

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техносферной безопасности
наименование кафедры

**Каталитические превращения углеводородов C₅– C₉ на
полиметаллических катализаторах**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления

института химии

наименование факультета

Мендагалиевой Динары Рамазановны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.х.н.профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Р.И.Кузьмина

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н.профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Р.И.Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2018 г.

Введение

В настоящее время одной из глобальных проблем современности является выбор путей развития энергетики. Это связано, прежде всего, с растущей необходимостью охраны окружающей среды и приближающейся угрозой топливного "голода", то есть постоянный рост потребления углеводородных энергоносителей при ограниченности их запасов. В связи с этим встает вопрос о более рациональном использовании углеводородного сырья, увеличения глубины его переработки и улучшения качества автомобильных топлив [1].

Современный экологический стандарт Евро-5 (стандарт на ввозимые автомобили в РФ действует с 2014 года, стандарт на топливо вводится в РФ с 2016 года) предъявляет повышенные требования к экологическим и эксплуатационным характеристикам топлив. В связи с этим остро стоит задача модернизации действующих нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) на выпуск автомобильных топлив с низким содержанием ароматических углеводородов, обогащенных высокооктановыми изоалкановыми и алкилциклоалкановыми компонентами.

Качество получаемого продукта напрямую зависит от важнейшего компонента этого процесса – катализатора [2]. Основными современными катализаторами в промышленности являются цеолитсодержащие катализаторы, в состав которых для многих процессов переработки в качестве активного кислотного компонента входят цеолиты [3].

Использование различных катализаторов на основе цеолитов является неотъемлемой частью современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Многие работы, проведенные за последние 20 лет в России и за рубежом [4-5], доказывают, что цеолитные катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов представляют собой очень перспективный класс катализаторов для процессов получения высокооктановых бензинов. В настоящее время установлено, что цеолиты

могут служить катализаторами для многих процессов превращения углеводородов, протекающих по кислотно-основному механизму.

Актуальность работы связана с необходимостью проведения исследований направленных на создание эффективных многокомпонентных систем превращения углеводородов нефти и выявления физико-химических особенностей гетерогенных реакций углеводородов, протекающих на их поверхности с образованием изо-парафинов, ароматических углеводородов и алкилциклопарафинов с высоким октановым числом.

Цель работы – создание эффективной полиметаллической каталитической системы, активной в превращении углеводородов C_5-C_9 в высокооктановые компоненты моторных топлив и сырье нефтехимического синтеза.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Исследовать превращения парафиновых углеводородов C_5-C_9 на поверхности высококремнистых не модифицированных цеолитных систем HZSM-5 (с силикатным модулем $M=100$).
2. Изучить зависимость глубины превращения, селективности превращений по реакциям крекинга, ароматизации, изомеризации от температуры процесса.
3. Провести промотирование исходной гетерогенной каталитической системы HZSM-5 лантаном.
4. Определить влияние модифицирующей добавки лантана на активность цеолита типа HZSM-5 в перераспределении направлений превращений по реакциям крекинга, ароматизации и изомеризации исходных углеводородов и полупродуктов их превращения.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые: установлены закономерности превращения фракции стабильного гидрогенизата (температура кипения $85-180^\circ\text{C}$) на поверхности высококремнистых цеолитных систем HZSM-5 ($M=100,200$) и $1\%La+1\%Ga-ZSM-5$ в зависимости от температуры проведения процесса. Показано, что гетерогенная система

1%La+1%Ga-ZSM-5 в зависимости от температуры проведения процесса позволяет увеличить селективность превращений легких углеводородов по реакциям изомеризации, ароматизации и снизить вклад реакций крекинга.

Объем и структура работы. Выпускная квалификационная работа изложена на 55 страницах, содержит 15 таблиц, 10 рисунков, список использованной литературы из 74 библиографических ссылок. Квалификационная магистерская работа состоит из введения, 3 глав, основных выводов работы, списка используемых источников.

В первой главе приведен анализ литературных данных, касающихся структуры, кислотных и адсорбционных свойств высококремнистых цеолитных катализаторов. Особое внимание уделено превращению на поверхности высококремнистых металл-цеолитных систем. Рассмотрен бифункциональный механизм катализа углеводородов и конверсия низших алканов на металл-цеолитных катализаторах

Во второй главе приведено описание установки и методики проведения опытов по превращению углеводородов, расчет материального баланса и показателей процесса. **Ошибка! Закладка не определена.**, исходное сырье и анализ продуктов превращения углеводородов, характеристика и приготовление исследованных цеолитных систем.

В третьей главе проведено исследование особенностей превращения стабильного гидрогенизата на поверхности каталитической системы ZSM-5 (M=100, 200) и металл-модифицированные цеолитные каталитические системы: 1%La+1%Ga-ZSM-5 (M=100), 1%Ga-ZSM-5 (M=200). 1%La+1%Ga-ZSM-5 (M=200).

Изучение химических превращений углеводородов на поверхности гетерогенных катализаторов проведен на лабораторной установке проточного типа в интервале температур 300-500 °C с шагом в 50°C, при атмосферном давлении. Установлены закономерности влияния температуры на состав продуктов конверсии стабильного гидрогенизата.

Проведены хроматографические исследования исходного вещества (стабильный гидрогенизат) и продуктов превращения на исследуемых гетерогенных системах. Определены октановые числа катализата и компонентные составы получаемых углеводородных смесей.

Общий углеводородный состав жидких и газовых продуктов (кат. 1%Ga-ZSM-5, M = 100 и M=200)

Продукт	Массовое содержание, %									
	1%La+1% Ga-ZSM-5, M = 100					1%La+1% Ga-ZSM-5, M = 200				
	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C
C ₁ -C ₂	0.5	2.3	10.0	19.9	32.7	0.5	3.0	11.2	21.7	31.7
C ₃ H ₈	16.9	33.5	40.6	41.3	37.3	20.0	35.0	42.2	41.8	37.8
н-C ₄ -C ₅	20.3	14.8	9.2	6.9	1.7	21.3	19.0	9.4	6.8	5.1
н-гексан	19.7	6.0	3.5	0.8	0.5	19.3	5.5	3.4	0.6	0.5
н-C ₇ -C ₁₄	0.2	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
изо-C ₄ -C ₆	30.1	24.4	15.4	7.6	3.5	27.7	20.1	13.5	6.6	2.6
изо-C ₇ -C ₁₄	4,7	2.2	1.1	0.8	0.6	4.0	1.7	0.9	0.5	0.3
Алкены C ₄ -C ₆	0.2	0.2	0.1	0.0	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
Алкены C ₇ -C ₁₄	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Ar-C ₆ -C ₈	6.7	14.0	18.1	22.4	21.6	5.9	13.2	17.6	21.3	20.0
Ar-C ₉ -C ₁₄	0.1	2.0	1.3	0.1	1.9	0.1	1.6	1.0	0.2	1.5
Нафтены C ₅ -C ₆	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0
Нафтены C ₇ -C ₁₄	0.5	0.3	0.3	0.2	0.1	0.6	0.4	0.3	0.2	0.2

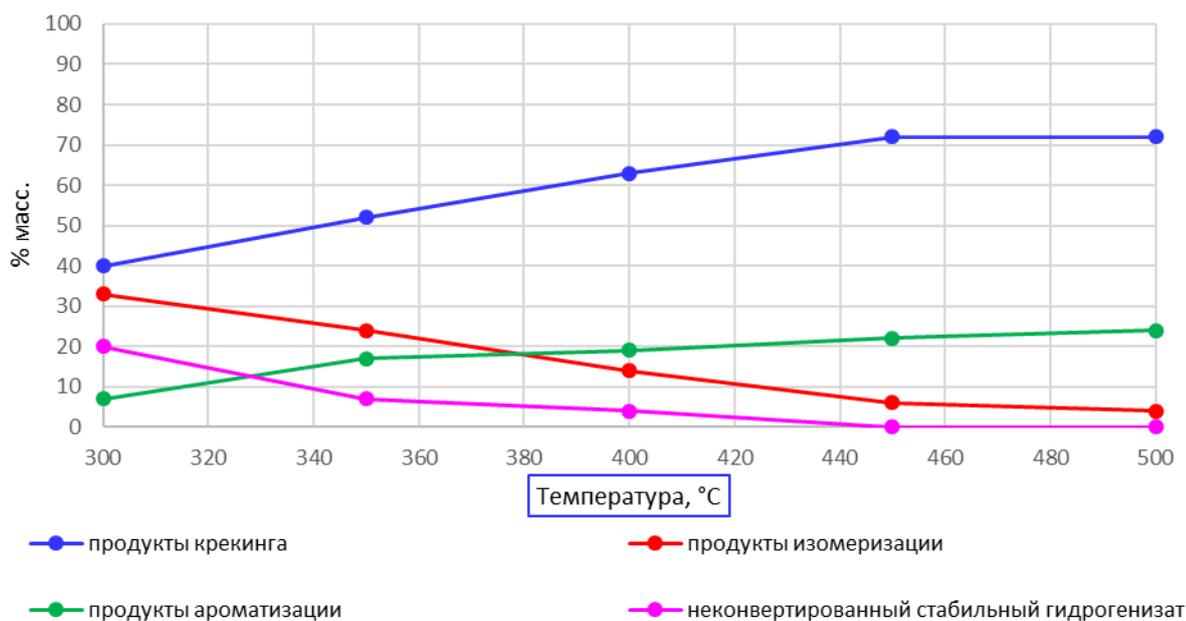


Рис. 3.3. Массовое содержание продуктов основных направлений реакций и непрореагировавшего стабильного гидрогенизата в катализаторе (кат. 1%La+1% Ga-ZSM-5, M = 100 моль/моль).

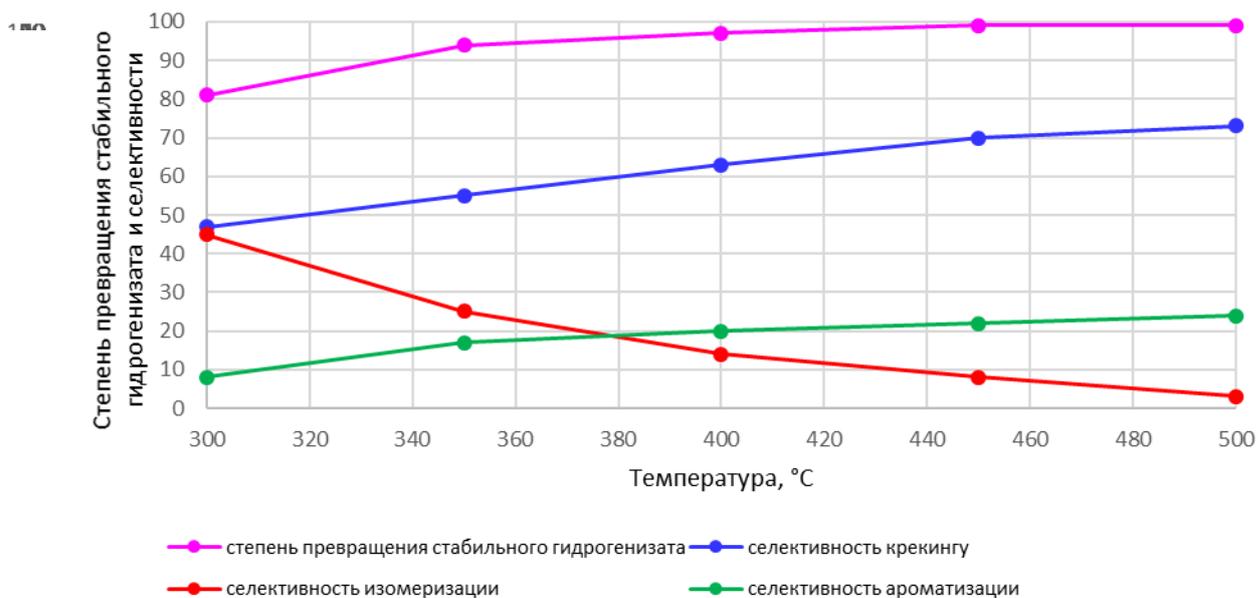


Рис.3.4. Степень превращения стабильного гидрогенизата и селективности по основным типам реакций (кат. 1%La+1% Ga-ZSM-5, M = 100 моль/моль).

Таблица 3.8

Октановое число жидких продуктов, полученных на 1%La+1% Ga-ZSM-5

Температура, °C	300	350	400	450	500
ОЧИМ	74	97	103	116	114
ОЧММ	69	87	89	95	93

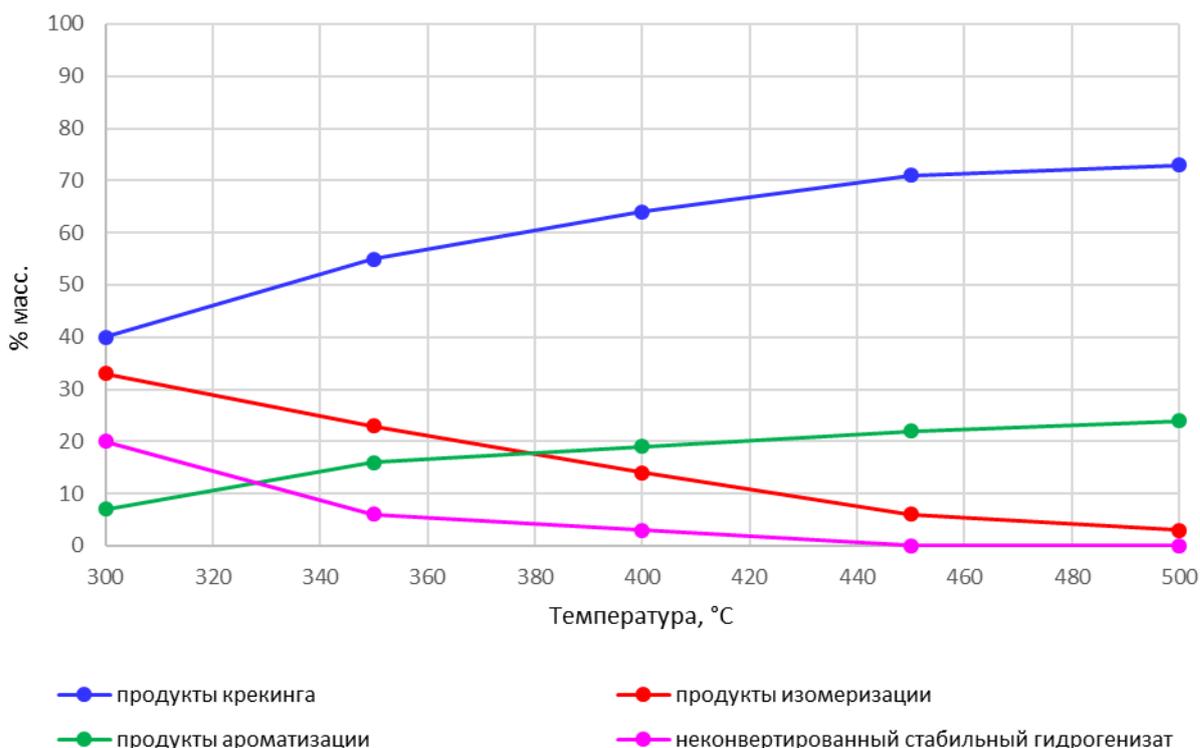


Рис. 3.7. Массовое содержание продуктов основных направлений реакций и непрореагировавшего стабильного гидрогенизата в катализате (кат. 1%La+1% Ga-ZSM-5, M = 200 моль/моль).

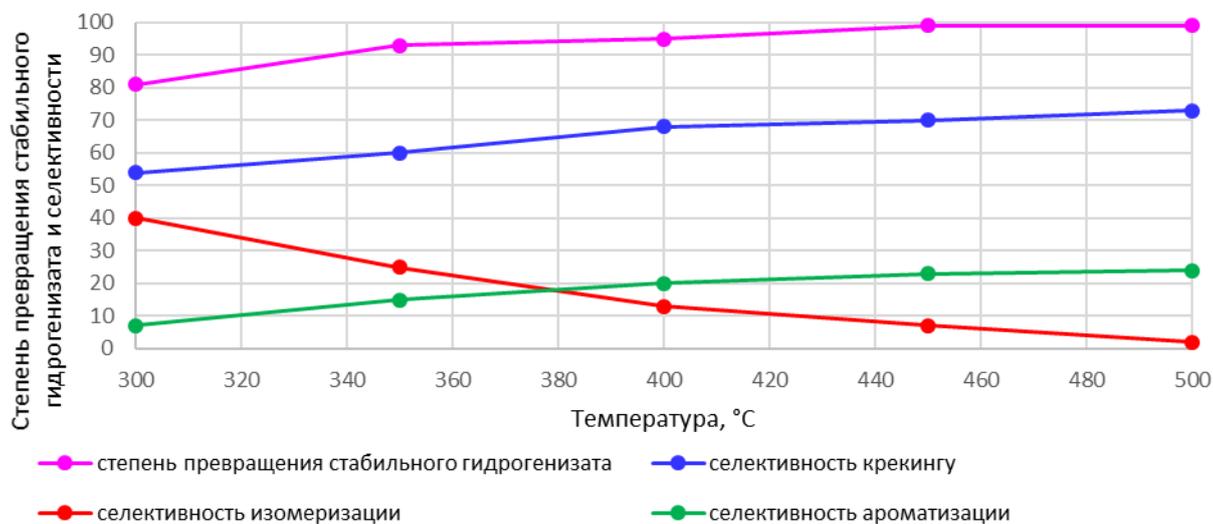


Рис.3.8. Степень превращения стабильного гидрогенизата и селективности по основным типам реакций (кат. 1%La+1% Ga-ZSM-5, M = 200 моль/моль).

Таблица 3.15

Октановое число жидких продуктов, полученных на 1%La+1% Ga-ZSM-5

Температура, °C	300	350	400	450	500
ОЧИМ	74	96	100	113	108
ОЧММ	66	83	85	94	90

Выводы

1. Проведено исследование каталитических превращений стабильного гидрогенизата фракции C₅-C₉ на поверхности высококремистых цеолитных систем ZSM-5 (M=200, 100 моль/моль), 1%Ga-ZSM-5 (M=200 моль / моль) и 1%La+1% Ga-ZSM-5(M=200,100).
2. Установлены следующие закономерности превращений углеводородов на поверхности исследованных высококремнистых катализаторов. Основными процессами, происходящими в ходе реакций, являются изомеризация, крекинг и ароматизация углеводородов. С ростом температуры процесса до 500°C конверсия достигает 96-99,9%. В низко- и средне-температурной области 300-400°C преобладают реакции изомеризации (селективность Si достигает 56%), в высокотемпературной области (>400°C) увеличивается роль реакций ароматизации (селективность Sa достигает 36%). Незначительное образование кокса позволяет говорить о большом межрегенерационном периоде работы катализатора.
3. Показано, что катализатор HZSM-5 проявляет активность в облагораживании фракции стабильного гидрогенизата (температура кипения до 180°C) за счет реакции дегидрирования нафтенных и дегидроциклизации n-алканов. Рост октанового числа с 74 до 116 пунктов обусловлен увеличением содержания ароматических углеводородов с 15 до 36 % масс. Данный катализатор может быть использован в промышленном процессе риформинга бензиновых фракций.
4. Модифицирование катализатора лантаном по сравнению с исходным цеолитом ZSM-5 и Ga-ZSM-5 позволило увеличить селективность по изопарафинам (с 20 до 56%), снизить интенсивность реакций крекинга (с 75 до 50%). При сравнении каталитической активности ZSM-5 (M-100) и ZSM-5 (M-200) было установлено, что модифицированный ZSM-5 (M-200) обладает высокой крекирующей активностью и выход высокооктановых компонентов незначительно меньше, чем на ZSM-5 (M-100).

5. Полученные данные опубликованы в журнале «Известия Саратовского университета. Новая серия Химия. Биология. Экология Т. 17 выпуск 1. Саратов, 2017. С. 24-29.» Кузьмина Р.И., Заикин М. А., Манин С.Д., Мендагалиева Д.Р. Повышение активности промышленного катализатора изомеризации парафиновых углеводородов.

Список использованной литературы

1. Кузьмина Р.И., Фролов М.П. Изомеризация – процесс получения экологически чистых бензинов: учебное пособие.: Издательство Саратовского Университета. Саратов, 2008. С. 15-16.
2. Винидиктова М. В., Чернякова Е. С. Анализ химического состава и текстурных характеристик образцов платино-рениевых катализаторов// Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета.: Издательство ТПУ. Т. 2. Томск, 2016. С. 475-477.
3. Абрамова А.В., Сливинский Е.В., Гольдфарб Ю.Я., Панин А. А. и др. Создание эффективных цеолитсодержащих катализаторов для процессов нефтепереработки и нефтехимии / Кинетика и катализ. - Москва,- 2005.- Т. 46.- № 5.- С. 801-812.
4. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Ароматизация низкомолекулярных парафинов на галлийсодержащих пентасилах / Нефтехимия. -1994. - Т.34. - №5 - С. 398 – 404.
5. Кузьмина Р. И., Игнатьев С. В., Пилипенко А. Ю. Влияние условий активации высокомолекулярных силикатных систем и объемной скорости подачи сырья на превращения n-гексана / Бутлеровские сообщения. – 2013. - Т.36. - №12. - С.128-136.
6. Ерофеев В.И. Применение катализаторов на основе цеолитов типа ZSM-5 в нефтехимии. Материалы III Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий», Томск, 2004. С. 332 - 333.
7. Гайворонская Ю.И. Взаимосвязь пористой структуры, кислотных и каталитических свойств высококремнеземных цеолитных катализаторов

процесса превращения низших алканов / автореф. дис. кандидат хим.наук: 02.00.04 / Томск, - 2000. - 175 с.

8. Калачева Л.П., Корякина В.В., Федорова А.Ф. Последствия совместной механической активации гидратов природного газа и цеолитов клиноптилолит-гейландитового ряда / Нефтегазовое дело - 2/ 2010 - С. 1-8.

9. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / М.: Мир, 1976. - 781с.

10. Кубасов А.А. Цеолиты - кипящие камни / Соросовский образовательный журнал – 1998.- №7.- С. 70-76.

11. Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов / М.: Мир, 1985. - 420с.

12. Игнатьев С.В. Закономерности превращений углеводородов на поверхности высококремнистых каталитических систем / дис. кандидат хим.наук: 02.00.04 / Саратов, - 2016. - 162 с.

13. Лопаткин С. В. Полифункциональные цеолитсодержащие катализаторы в процессах гидропревращения углеводородных смесей / автореф. дис. кандидат хим.наук: 02.00.15 / Новосибирск, - 2001 - 75с.

14. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир,- 1976.- 781 с.

15. Миначев Х.М., Кондратьев Д.А. Свойства и применение в катализе цеолитов типа пентасил / Успехи химии.- 1983. Т. 52., № 12.- С. 1921-1973.

16. Кабков А.А. Физико-химические особенности превращения н-гексана на поверхности высококремнистых цеолитов / дис. кандидат хим.наук: 02.00.04 / М., - 2010. - 151 с.

17. Wang Z., Mitra A., Wang H., Huang L., Yan Y. Pure - silica zeolite low-k dielectric thin films . Adv. Mater., - 2001.- №13. - С. 746-749.

18. Кузьмина Р.И., Пилипенко А. Ю., Превращения н-гексана на поверхности высококремнистого цеолита типа ZSM-5 / Межвуз. сб. науч. трудов «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Саратов, 2013. - С.59-64.

19. Кузьмина Р.И., Игнатьев С. В. Механизм превращений н-гексана на поверхности высококремнистых бифункциональных каталитических систем Ga-ZSM-5 / Межвуз. сб. науч. трудов X Всероссийской конференции

молодых ученых с международным участием. «Современные проблемы теоритической и экспериментальной химии». – Саратов: Издательство «Саратовский источник», 2015. - С. 139-141.

20. Кузьмина Р. И., Заикин М. А., Манин С.Д., Мендагалиева Д.Р. Повышение активности промышленного катализатора изомеризации парафиновых углеводородов / Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. - 2017. - Т. 17-. - Вып. 1. - С.24-29.

21. Кузьмина Р. И., Игнатъев С. В., Пилипенко А. Ю. Влияние условий активации и времени контакта на превращения н-гексана на поверхности Ga-модифицированных высококремнистых цеолитных систем типа ZSM-5 / Бутлеровские сообщения. – 2014. - Т.38. - №5. - С.56-63

22. Кузьмина Р. И., Игнатъев С. В. Кинетическое моделирование превращений н-гексана на поверхности высококремнистых бифункциональных каталитических систем Ga-ZSM-5 / Межвуз. сб. науч. трудов X Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием. «Современные проблемы теоритической и экспериментальной химии». – Саратов: Издательство «Саратовский источник», 2015. - С.142-143.

23. Кузьмина Р.И., Игнатъев С. В. Механизм превращений н-гексана на поверхности высококремнистых бифункциональных каталитических систем Ga-ZSM-5 / Межвуз. сб. науч. трудов X Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием. «Современные проблемы теоритической и экспериментальной химии». – Саратов: Издательство «Саратовский источник», 2015. - С. 139-141.

24. Кузьмина Р. И., Игнатъев С. В., Пилипенко А. Ю. Кинетическое моделирование превращений углеводородов на высококремнистой цеолитной системе Ga-ZSM-5 / Бутлеровские сообщения. – 2014. - Т.40. - №11. - С.72-83.

25. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа / Ч. Сеттерфилд. - М.: Мир, 1984. - 520с.

26. Степанов В.Г. Изучение методом ЯМР состояния атомов алюминия и кремния в цеолитах типа Y, морденита и ZSM в зависимости от глубины декатионирования и условий термообработки / Кинетика и катализ. - 1984. - Т.25. - С. 1225-1232
27. Паукштис Е.А., Юрченко Э.Н. Применение ИК - спектроскопии для исследования кислотно-основных свойств гетерогенных катализаторов / Успехи химии. - 1983. - Т.52.- С.426-454.
28. Казанский В.Б. О механизме дегидроксилирования высококремневых цеолитов и природе образующихся при этом льюисовских кислых центров / Кинетика и катализ. - 1987. - Т.28. - С.557-565.
29. Чувылкин Н.Д., Якерсон В.И. Правило Ловенштейна для цеолитов, алю-минатов щелочноземельных металлов и оксидов алюминия. Квантово-химический анализ / Журнал физической химии. - 1992. - Т.66. - №3. – С. 690-697.
30. Степанов В.Г. Изучение методом ЯМР состояния атомов алюминия и кремния в цеолитах типа Y, морденита и ZSM в зависимости от глубины декатионирования и условий термообработки / Кинетика и катализ. - 1984. - Т.25. - С. 1225-1232.
31. Капустин Г.И. Адсорбционно-калориметрическое и ИК-спектроскопическое изучение взаимодействия NH₃ с кислотными центрами цеолитов при повышенных тем-пературах / Кинетика и катализ. - 1984. - Т.25. - С. 1129-1134
32. Gonzalez M.R., Sharma S.B., Chen D.T. Thermogravimetric and microcalorimetric studies of ZSM-5 acidity / J.Catal. Lett. - 1993. - V.18. - №3. - P.183 -192.
33. Дергачев А.А. Влияние термообработки на каталитические свойства высококремнеземных цеолитов типа пентасила и морденита / Применение цеолитов в катализе : тез. докл. третьей Всесоюз. конф. Москва. 1985. С. 26 – 31.

34. Ющенко В.В. Расчет спектров кислотности катализаторов по данным ТПД аммиака / Журнал физической химии. - 1997. - Т.71. - №4. - С.628-632.
35. Satyanarayana C.V.V., Chakrabarty D.K. Acidity of ZSM-5 zeolites: A com-parison of results obtained using different experimental methods / Indian J. Chem. A. - 1991. - №5. - P.442 - 427.
36. Нефедов Б.К. Физико-химические свойства высококремнеземных цеолитов / Химия и технология топлив и масел. - 1992. - №2. - С.29 – 39.
37. Миначев Х.Н. Роль кислотных центров различной природы в ароматизации низших алканов на Zn- и Ga-содержащих пентасилах / Доклады АН СССР. - 1988. - Т.303. - №2. - С.412 – 416.
38. Клячко А.Л., И.В. Мишин Регулирование каталитических, кислотных и структурных свойств цеолитов путем изменения состава каркаса / Нефтехимия. - 1990. - Т.30. - №3.- С.339-360.
39. Take J., Yoshioka H., Misono M. Bronsted acid - strength distribution in internal and external surface of H-ZSM-5 zeolites determined by base dual - adsorption method / In: Proc. 9th Int. Congr. Catalis., Calgary, 1988. - V.1. - С.372-379.
40. Xu Z. Исследование приготовления и поверхностной кислотности Pd/НМ катализаторов / J. Catal. - 1994. - №2. - С. 152 - 156.
41. Коробицына Л.Л. Синтез, кислотные и каталитические свойства высокремнеземных цеолитов типа ZSM в процессах получения углеводородов : автореф. дис... канд. химич. наук : 02.00.13 / Томск, 1998. - 24с.
42. Parrillo D.J., Lee C., Gorte R. J. Heats of adsorption for ammonia and pyridine in H-ZSM-5: evidence for identical bronsted-acid sites / Appl. Catal.- 1994. - V.110. - №1. - С. 67 - 74.
43. Топчиева К.В., Тхоанг Ши Хо Активность и физико-химические свойства высокремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов / - М.: МГУ, 1976. – 104 с.
44. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров / М.: Иностран.лит., 1948.– 784 с.

45. Киселев А.В., Лыгин В.И. Адсорбция цеолитами / ИК -спектроскопия адсорбированных молекул / Литтл Л. - М.: Мир, 1969. - С.428-437.
46. Дубинин М.М., Астахов В.А. Развитие представлений об объемном заполнении микропор при адсорбции газов и паров микропористыми адсорбентами. Сообщение 2. Общие основы теории адсорбции газов и паров на цеолитах / Известия АН СССР. Сер. хим. - 1971. - №1.- С. 11-17.
47. Жалалов Х.Р. Изотермы и дифференциальные теплоты адсорбции газов и паров на цеолите Na-H-ZSM-5 / Узбекский химический журнал. - 1989. - №2. - С. 64 – 66.
48. Ikai W. The comparison of cracking activity product selectivity and steam stability of ZSM-5 to other cracking catalysts / J. Catal. - 1979. - V.60 .- №1. - P. 140 – 147.
49. Cochegrue H. Reduction of Single Event Kinetic Models by Rigorous Relumping: Application to Catalytic Reforming / Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles. - 2011. - Vol.66. - №3. P. 367 - 397.
50. Богомолов А.И. Химия нефти и газа: учебное пособие для вузов / СПб.: Химия, 1995. - 448с.
51. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: учебное пособие для вузов / Л.: Химия, 1985. - 280с.
52. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник для вузов / СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007. — 944 с.
53. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов / Вестник Кузбасского государственного технического университета. - 2009. - №6. - С. 53 -65.
54. Исаков Я.И., Миначев Х.М. Последние достижения и тенденции развития катализа на цеолитах / Успехи химии. - 1982. - Т.51. - №12. -С. 2069 – 2095.

55. Пигузова Л.И. Новые сверхвысококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке / М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. - 173с.
56. Воробьев Б.Л., Кравцов А.В., Кошелев Ю.Н. Кинетика ароматизации легких алканов на высококремнистых цеолитных катализаторах / Нефтехимия. - 1992. - Т.32. - №3. - С. 306 – 314.
57. Брагин О.В., Васина Т.В. Исследование свойств пентасилсодержащих катализаторов в реакциях превращения углеводородов. Сообщение 5. Кинетика и механизм ароматизации пропана и пропилена на Ga- и H-формах пентасилов / Известия АН СССР. Сер. хим. - 1990. - №6. - С. 1250 - 1257.
58. Овчаров С.Н. Ароматизация пропана в присутствии высококремнеземного цеолитного катализатора типа ультрасил / Известия ВУЗов. Сер. Нефть и газ. - 1985. - №8. - С. 41 – 45.
59. Слезнев В.Н. Влияние добавок на активность и стабильность алюмоплатинового катализатора в процессах ароматизации и риформинга / Нефтехимия. - 1974. - Т. 14. - № 2. - С. 205-208.
60. Kitagawa H., Sendoda Y., Ono Y. Transformation of propane into aromatic hydrocarbons over ZSM-5 zeolites / J. Catal. - 1986. - V.101. - №1.- P. 12 - 18.
61. Серых А.И. Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов: автореф. дис. д-ра хим. наук : 02.00.04 / М., 2014. - 47 с.
62. Inui T., Okazumi F. Propane conversion to aromatic hydrocarbons on Pt/H-ZSM-5 catalysts / J. Catal. - 1984. - V.90. - №2. - P. 366-367.
63. Шпиро Е. С. Поверхностные характеристики высококремнистых цеолитов, модифицированных металлами, и их каталитические свойства в некоторых реакциях превращения и синтеза углеводородов / Применение цеолитов в катализе: Тез. докл. 4 Всес. конф. - М., 1989. - С. 99-101.
64. Engelen C.W.R., Wolthuizen J.P., J.H.C. van Hooff Reactions of propane over a bifunctional Pt/H-ZSM-5 catalyst / Applied Catalysis. – 1985. – V.19. - №1. – P.153-163.

65. Тулеуова Г.Ж. Влияние состояния металлов и их взаимодействия с носи-телом на каталитические свойства систем Pt- и Pt-Sr/пентасил в превращениях низ-ших алканов.: автореф. дис... канд. химич. наук: 02.00.15 / М., 1990. – 23с.
66. Урбанович И.И., Гинтовт Т.Н., Гагарин С.Г. Активность и электронное состояние модифицированных платино-цеолитных катализаторов дегидроциклизации // Тез. докл. третьей Всесоюзн. конф. «Применение цеолитов в катализе». - М.: Наука, 1985. - С.37 - 39.
67. Maggiore R. Influence of iridium, rhenium and lanthanum on propane aromatization over platinum/ZSM-5 catalysts / *Appl. Catal.* – 1991. - V.79. - №1. - P. 29 - 40.
68. Meriandean P., Sapaly G., Naccache C. On the role of Ga, Pt, PtCu and PtGa in H-ZSM-5 for the cyclisation of propane into aromatics / *Zeolites: Facts, Figures, Future. Proc. 8th Int. Zeolite Conf.* – Amsterdam, 1989.- P.1423-1429.
69. Shibata M. Transformation of propane into aromatic hydrocarbons over ZSM-5 zeolites / *Proc. 7th Intern. Zeolite Conf.* – Tokyo, 1986. - P.717 – 724.
70. Дорогочинский А.З., Проскурнин А.Л., Каракашев В.Г. Получение ароматических и олефиновых углеводородов из дешевого сырья на модифицированных цеолитных катализаторах / *Нефтехимия.* - 1991.- Т.31.- №5. - С. 712 – 716.
71. Ваабель А.С., Дубенкова Л.Б., Целютина М.И. Ароматизация смеси углеводородов C2-C4 на Zn-цеолитсодержащем катализаторе / *Нефтехимия.* - 1997. - Т.37. - №3. - С. 246 - 249.
72. Пат.4392989 США. Zinc-Gallium zeolite / Chu Y.F., Chester A.W.; Mobil Oil Corp.- № 262280; Заявл. 11.05.81.; Опубл.12.07.83.
73. Лapidус А. Л., Дергачев А. А. Превращения низкомолекулярных алифатических углеводородов на цеолитных катализаторах / *Газохимия.* - 2008. -№ 4. - С.16-26.

74. Пат.4922051 США. Process for the conversion of C₂-C₁₂ paraffinic hydrocarbons to petro-chemical feeds tocks / Nemet-Mavrodin M., Soto J.L.; Mobil Oil Corp. (USA) - № 325735; Заявл. 20.03.89.; Опубл. 01.05.90.
75. Пат.4056575 США. Chemical process making aromatic hydrocarbons over gallium catalyst / Gregory R., Kolombos A.J.; The British Petroleum Company Limited. - № 704166; Заявл. 12.07.76.; Опубл. 01.11.77.
76. Пат.4157356 США. Process for aromatizing C₃ -C₈ hydrocarbon feedstocks using a gallium containing catalyst supported on certain silicas / Bulford S.N., Davies E.E., The British Petroleum Company Limited. - № 856667; Заявл.02.12.77.; Опубл. 05.06.79.
77. Buckles G. Evidence for the reversible formation of a catalytic active site for propane aromatization for Ga₂O₃/H-ZSM-5 / G. Buckles, G. J. Hutchings // Catal. Lett. – 1994. - Vol. 27. – P. 361-367.
78. Michorczyk P. Dehydrogenation of propane in the presence and absence of CO₂ over β-Ga₂O₃ supported chromium oxide catalysts / P. Michorczyk, K. Gora-Marek, J. Ogonowski // Catal. Lett. – 2006. - Vol. 109. – P. 195-198.
79. 159. Dehydrogenation of propane over a silica-supported gallium oxide catalyst / M. Saito and other // Catal. Lett. – 2003. - Vol. 89. – P. 213-217.
80. Субботина И. Р. Новые подходы к использованию ИК-спектроскопии для изучения механизма превращений углеводородов на кислотных гетерогенных катализаторах / автореферат дис. доктора химических наук : 02.00.04 / М., - 2010. - 50 с.