Б. И. Кутепов (д.х.н., проф.)^{1,2}, А. Ф. Ахметов (д.т.н., проф.)¹,
Ш. С. Хамзина (магистрант)¹, Э. Р. Гимазитдинов (магистрант)¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА АРОМАТИЗАЦИИ ПРОПАНА НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТЬЮ КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТА ZSM-5

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов 1; тел. (347)2428931, e-mail: tng@rusoil.ru

² Институт нефтехимии и катализа РАН,
лаборатория приготовления катализаторов
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; тел. (347)2842750, e-mail: ink@anrb.ru,

B. I. Kutevov, A. F. Akhmetov, S. S. Khamzina, E. R. Gimazitdinov

STUDY OF THE INFLUENCE OF AROMATIZATION OF PROPANE ON CATALYTIC SYSTEMS WITH DIFFERENT DISPERSION OF CRYSTALS OF ZEOLITE ZSM-5

¹ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347)2428931, e-mail: tng@rusoil.ru

² Institute of Petrochemistry and Catalysts of RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; ph. (347)2842750, e-mail: ink@anrb.ru

Изучены каталитические свойства цеолитов структурного типа ZSM-5, промотированных катионами Zn^{2+} , Ga^{3+} или Cr^{3+} , в процессе ароматизации пропана. Результаты испытания показали, что более дисперсные образцы цеолита H-ZSM-5 характеризуются большей активностью в превращении пропана, при этом происходит увеличение выхода бензола и толуола с одновременным уменьшением выхода ароматических углеводородов C_{9+} . Показано, что при промотировании 2.0–6.0 % мас. Zn^{2+} образцов цеолита H-ZSM-5, синтезированных в данной работе, наблюдается увеличение общей активности полученной каталитической системы и селективности образования ароматических углеводородов в 1.5–1.7 раза. Обнаружено, что максимальная селективность образования ароматических углеводородов при ароматизации пропана на цеолите H-ZSM-5, промотированном катионами Ga^{3+} , на 5–10 % выше, чем на образце, промотированном катионами Zn^{2+} . При модифицировании H-ZSM-5 и Zn^{2+} /H-ZSM-5 различными количествами Cr^{3+} возрастает крекирующая активность катализатора.

Ключевые слова: активность катализатора; ароматические углеводороды; дисперсность; конверсия; промотор; пропан; цеолит ZSM-5.

Studied the catalytic properties of the zeolites of structural type ZSM-5, promoted by cations Zn^{2+} , Ga^{3+} or Cr^{3+} , in the process of aromatization of propane. The test results showed that the more dispersed the samples of zeolite H-ZSM-5 are characterized by greater activity in the conversion of propane, thus there is an increase in the yield of benzene and toluene with the simultaneous decrease in the yield of aromatic hydrocarbons C_{9+} . It is shown that when promoting 2.0–6.0 % of the mass. Zn^{2+} samples of zeolite H-ZSM-5 synthesized in this work, there is an increase in the total activity of the resulting catalytic system and selectivity of the formation of aromatic hydrocarbons in 1.5–1.7 times. It was found that the maximum selectivity of aromatic hydrocarbons formation during propane aromatization on zeolite H-ZSM-5, promoted by Ga^{3+} cations, is 5–10 % higher than on the sample, promoted by Zn^{2+} cations. When modifying H-ZSM-5 and Zn^{2+} /H-ZSM-5 with different amounts of Cr^{3+} , the cracking activity of the catalyst increases.

Key words: activity of catalyst; aromatic hydrocarbons; dispersiveness; conversion; promoting agent; propane; zeolite ZSM-5.

Дата поступления 22.03.18

С учетом огромных запасов природного газа в России, легкие алканы можно считать важным потенциальным источником сырья для химической промышленности. Особый интерес представляет каталитический синтез ароматических углеводородов из газообразных парафинов и олефинов на пентасилсодержащих катализаторах. Его практическая реализация создаст предпосылки для увеличения производства ароматических соединений.

Глубина и селективность превращения низших алканов на модифицированных пентасилах зависят от многих факторов. Помимо состава каркаса цеолита и условий проведения реакции, важное значение имеют природа элемента-модификатора и его концентрация, способ введения промотора и локализация ионов и кластеров металлов в определенных элементах структуры цеолита, а также условия предварительной обработки катализаторов ¹.

Из анализа литературных данных следует, что процесс ароматизации парафинов C_2 – C_4 на пентасилсодержащих катализаторах изучен весьма подробно ^{2–10}. Однако в указанных работах не приводятся данные о влиянии дисперсности кристаллов цеолитов ZSM-5, используемых для их приготовления, на каталитические свойства получаемых каталитических систем. В данной работе приведены результаты исследования процесса ароматизации пропана на образцах цеолита ZSM-5 в H-форме, промотированных различными количествами Zn^{2+} и отличающихся дисперсностью кристаллов.

Экспериментальная часть

Синтез образцов порошкообразного цеолита ZSM-5 с отношением SiO_2/Al_2O_3 (модуль), равным 39, проводили из реакционной смеси состава $(2.1–2.3)R_2O \cdot (2.2–2.3)Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (40–50) SiO_2 \cdot (440–450) H_2O$ в герметичном автоклаве-кристаллизаторе из нержавеющей стали без перемешивания при 170–180 °С в течение 70–72 ч. В качестве темплата (R_2O) использовали тетрабутиламмоний бромид. Дисперсный состав получаемого морденита регулировали условиями синтеза.

H-форму цеолита (H-ZSM-5) готовили из его исходной формы ионным обменом катионов Na^+ на катионы NH_4^+ в водном растворе нитрата аммония при 80–90 °С, в соотношении NH_4^+/Na^+ , равном 1.5 г-экв/г-экв, pH 5.5–7.0 и продолжительности каждой обработки 1 ч, количество обработок = 3. Затем цеолит промывали дистиллированной водой, высушивали и прокаливали в атмосфере воздуха при 600 ° в течение 4 ч.

Для промотирования цеолита H-ZSM-5 катионами Zn^{2+} , Ga^{3+} или Cr^{3+} использовали методы ионного обмена и пропитки по водопоглощению. При ионном обмене цеолит H-ZSM-5 обрабатывали раствором соли промотора при 60–90 °С. После обмена образцы H-ZSM-5 отмывали до отсутствия ионов NO_3^- в фильтрате, сушили при 140 °С 4 ч и прокаливали при 600 °С 4 ч. При пропитке образца по водопоглощению предварительно определяли объем его пор; затем во вращающейся колбе обрабатывали раствором водорастворимой соли промотора, сушили и прокаливали. Содержание промотора регулировали концентрацией раствора и количеством обработок. В качестве промоторов использовали катионы Zn^{2+} , Ga^{3+} или Cr^{3+} , вводимые в образцы цеолита из водных растворов $Zn(NO_3)_2$, $Zn(AC)_2$, $Cr(NO_3)_3$ и $Ga(NO_3)_3$.

Химический состав образцов анализировали методами комплексонометрического титрования и пламенной фотометрии. Фазовый состав образцов определяли на автоматическом дифрактометре PHILIPS PW 1800 в монохроматизированном Cu-Kα излучении в области углов от 5 до 40 ° по 2θ с шагом 0.5 град/мин и временем накопления в каждой точке 20 с. Для определения размеров кристаллов порошкообразного цеолита использовали дифракцию (рассеяние) лазерного излучения ($\lambda = 680$ нм) на частицах дисперсной фазы, распределенных в дисперсионной среде. Морфологию кристаллов цеолита изучали на электронном микроскопе JEOL JSM-6490 LV, ускоряющее напряжение 20–30 кВ, использованные увеличения – 500, 2000, 5000 и 10000 раз.

Равновесную адсорбционную емкость катализаторов по парам воды, бензола и гептана определяли эксикаторным способом при $P/P_0 = 0.8$ и температуре 25 °С. Кислотные свойства цеолита и катализаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH_3).

Каталитические свойства образцов ZSM-5 в термокatalитических превращениях пропана исследовали на лабораторной установке с интегральным проточным реактором из кварцевого стекла, в который загружали 5 см³ катализатора. Варьирование времени контакта достигали изменением объемной скорости подачи сырья (W) или объема катализатора в реакторе.

Содержание углеводородных компонентов в сырье и газовом продукте определяли на насадочной колонке, заполненной твердым носителем жидкой фазы (адсорбентом). В качестве адсорбента использовали целит-545 с

удельной поверхностью $155 \text{ м}^2/\text{г}$ и насыпной плотностью $0.32 \text{ г}/\text{см}^3$. На адсорбент наносили 25% мас. жидкой фазы (гекса-декана). Длина заполненной адсорбентом колонки составила 6 м, что обеспечивало эффективное разделение углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_5$. Условия анализа: ток моста катарометра $I_M = 140 \text{ мА}$; температура термостата $T_m = 25^\circ\text{C}$; температура катарометра $T_k = 40^\circ\text{C}$; объема анализируемой пробы $V_n = 1 \text{ мл}$; скорость потока газоносителя (водорода) $30 \text{ мл}/\text{мин}$. Разделение водорода и углеводородных компонентов газового продукта производили на колонке, заполненной цеолитом 5А. Цеолит 5А при температурах до 100°C адсорбирует все углеродные газы, кроме метана и на хроматограммах отмечались только сигналы водорода и метана.

Результаты и их обсуждение

Рентгенограммы синтезированных образцов цеолита характеризуются наличием наиболее интенсивных дифракционных пиков, наблюдаемых при следующих углах: 7.92 ; 7.94 ; 8.78 ; 8.89 ; 13.95 ; 14.77 ; 23.08 ; 23.25 ; 23.40 ;

23.82 ; 23.96° и присущих только цеолиту. Полученные результаты свидетельствуют о высокой фазовой чистоте образцов №1 и №2 цеолита ZSM-5. Из сопоставления площадей пиков на упомянутых выше рентгенограммах с площадями пиков на рентгенограмме эталонного образца следует, что степени кристалличности приготовленных образцов близки к 100% отн.

Результаты исследования распределения кристаллов по размерам в образцах №1 и №2 цеолита ZSM-5 представлены на рис. 1 и 2. Видно, что для образца №1 размеры основной части кристаллов находятся в интервале от 0.5 до 6.0 мкм , из них на долю кристаллов размером от $0.5\text{--}4.0 \text{ мкм}$ приходится около 82.0%. Для образца №2 характерно бимодальное распределение кристаллов по размерам ($0.5\text{--}45 \text{ мкм}$).

Результаты изучения морфологии кристаллов образца №1 цеолита H-ZSM-5 с помощью сканирующей электронной микроскопии, представленные на рис. 3, показывают, что частицы цеолита отличаются как по форме (из-за наличия сростков кристаллов), так и по размеру кристаллов, размер которых совпадает с данными, полученными при изучении дисперсного состава цеолита.

Рис. 1. Распределение по размерам кристаллов образцов №1 цеолита ZSM-5

Рис. 2. Распределение по размерам кристаллов образцов №2 цеолита ZSM-5

Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки образца №1 цеолита H-ZSM-5: а, б, в, г — увеличение в 500, 2000, 5000, и 10000 раз, соответственно

В табл. 1 приведены значения равновесных адсорбционных емкостей двух образцов цеолита H-ZSM-5 по парам воды, бензола и гептана. Видно, что они отличаются незначительно.

Таблица 1
Значения равновесных адсорбционных емкостей 2-х образцов цеолита H-ZSM-5 по парам воды, бензола и гептана

Наименование	Равновесная адсорбционная емкость (см ³ /г) по парам:		
	H ₂ O	C ₆ H ₆	C ₇ H ₁₆
Образец №1	0.13	0.16	0.18
Образец №2	0.13	0.15	0.17

Результаты исследований кислотных свойств цеолита и катализаторов методом ТПД NH₃ приведены в табл. 2. Суммарная концентрация и концентрации «сильных» и «слабых» кислотных центров в образцах №1 и №2 также отличаются незначительно.

Таблица 2
Кислотные свойства цеолита (метод ТПД NH₃)

Наименование	Кислотные свойства, мкмоль NH ₃ /г		
	«слабые» кислотные центры	«сильные» кислотные центры	общая кислотность
Образец №1	284	186	470
Образец №2	268	162	430

Предварительными опытами показано, что композиции Na-ZSM-5 до и после промывания различными количествами катионов Zn²⁺ и Ga³⁺, не активны при 400–600 °С в превращении парафинов C₃–C₄ из-за отсутствия «сильных» Бренstedовских (В) кислотных центров, так как на первой стадии ароматиза-

ции парафинов C₃–C₄ происходит крекинг на сильных В-центрах. При переходе к образцам цеолита H-ZSM-5, содержащим такие центры, парафины вступают в реакцию ароматизации.

В табл. 3 приведены конверсии пропана и селективности образования отдельных продуктов его превращения на образцах №1 и №2 цеолита ZSM-5 в H-форме. Видно, что на более высокодисперсном образце №1 конверсия пропана выше, чем на образце №2. Следовательно, образец №1 характеризуется большей активностью в превращении пропана. При этом уменьшается выход ароматических углеводородов C₉+, а выход бензола и толуола увеличивается.

ΣC₉+ состоит из моноциклической алкилароматики (25–30 % мас.) и из бициклической ароматики (70–75 % мас.). Моноциклическая алкилароматика содержит триметил-, метилэтил-, диэтил-, пропил-, изопропил-, диметилэтил-, метилпропил-, метилизопропил-, бутил- и тетрабутилбензолы. Бициклическая ароматика представлена нафталином, метил-, диметил-, метилэтилнафталинами, дифенилом и дифенилметаном.

Полученные результаты объясняются более высокими скоростями диффузии молекул пропана к каталитически активным центрам в образце №1 по сравнению с образцом №2, из-за больших размеров кристаллов последнего. Большие скорости диффузии молекул бензола и толуола в образце №1 снижают скорости их вторичных превращений в ароматические углеводороды C₉+. Поэтому для дальнейших исследований процесса ароматизации пропана использовали образец №1 цеолита H-ZSM-5.

Таблица 3

Превращение пропана (X , % мас.) в присутствии H-ZSM-5 и 2.0 % мас.

Zn^{2+} /H-ZSM-5 при $T_p=550\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\tau_k=12\text{ с}$

Катализатор	X , % мас.	Селективность образования продуктов реакции, % мас.								
		H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	Б	Т	ΣC_8	ΣC_{9+}
Образец №1	56.0	2.5	23.5	13.0	19.5	13.3	6.7	10.9	8.2	2.4
Образец №2	45.2	1.4	23.8	13.6	19.4	13.1	5.1	8.4	7.7	7.5

Таблица 4

Превращение пропана (X , % мас.) в присутствии H-ZSM-5 и 2.0% мас.

Zn^{2+} /H-ZSM-5 при $T_p=550\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\tau_k=12\text{ с}$

Катализатор	X , % мас.	Селективность образования продуктов реакции, % мас.								
		H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	Б	Т	ΣC_8	ΣC_{9+}
H-ZSM-5	56.0	2.5	23.5	13.0	19.5	13.3	6.7	10.9	8.2	2.4
2% Zn^{2+} /H-ZSM-5	65.2	5.5	23.8	3.6	20.9	3.2	16.1	19.9	5.0	2.0

ΣC_8 состоит из этилбензола, пара-, мета- и орто-ксиолов

Рис. 4. Влияние содержания Zn^{2+} в образце №1 на конверсию (X) пропана (а) и селективность образования ароматических углеводородов (S_{ApY}) (б) при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\tau_k=12\text{ с}$

Льюисовские (L) кислотные центры, возникающие при введении катионов цинка или галлия в цеолит H-ZSM-5, являются дегидрирующими центрами¹. Эти центры обеспечивают новые направления превращения углеводородов: дегидрирование исходного парафина и дегидроциклизация промежуточных продуктов. В результате наблюдается повышение селективности образования H_2 и ароматических углеводородов (табл. 4).

Кроме того, промотирование может приводить к уменьшению концентрации В-центров за

счет частичной локализации катионов промотора на заряженных алюмоокислородных тетраэдрах, а также блокирования кислотных ОН-групп и создания вблизи них диффузионных затруднений для реагирующих молекул. В этом случае должна изменяться крекирующая функция катализатора.

В общем случае, степень влияния промотора будет зависеть не только от его природы, но и от многих других факторов, таких как условия синтеза и состав каркаса цеолита, а также содержание, условия введения промотора и последующих обработок¹. Несовпадение этих факторов обуславливает и несовпадение результатов, полученных разными авторами.

Обнаружено, что при введении в образец №1 1.0% мас. Zn^{2+} конверсия пропана увеличивается (рис. 4). Одновременно возрастает селективность образования ароматических углеводородов S_{ApY} . Следовательно, наблюдается увеличение общей активности катализатора и селективности его действия в образовании ароматических углеводородов и H_2 . Введение 2.0% мас. Zn^{2+} приводит к дальнейшему повышению активности и селективности H-ZSM-5, а в интервале концентраций 2.0–6.0 % мас. каталитические свойства модифицированных образцов остаются постоянными.

Необходимо отметить, что и после промотирования для композиций, используемых в данной работе, вклад стадий крекинга исходного парафина и промежуточных продуктов остается велик. Этим, по-видимому, можно объяснить и то, что максимальная S_{ApY} при промотировании H-ZSM-5 катионами галлия превышает максимальную S_{ApY} при промотировании H-ZSM-5 катионами цинка всего на 5%, в то время как у некоторых авторов эта разница составляет 10–15 %.

При сопоставлении вариантов введения катионов Zn^{2+} пропиткой по водопоглощению, а также ионным обменом с последующей пропиткой в избытке раствора, не было обнаружено существенного различия в каталитических свойствах модифицированных образцов (табл. 5).

Таблица 5

Конверсия (X) пропана и селективность образования ароматических углеводородов ($S_{ару}$) на образце №1, промотированном 2% мас. Zn^{2+} ($T_p = 550^\circ C$, $\tau_k = 12$ с)

Метод введения Zn^{2+}	X, % мас.	$S_{ару}$, % мас.
1 Пропитка по водопоглощению	65.2	48.2
2 Ионный обмен	64.9	48.0

Хорошо известно о дегидрирующих свойствах хромсодержащих катализаторов. Естественно было предположить, что введение хрома вместо цинка или галлия или вместе с ними даст положительный эффект. Однако, результаты изучения каталитических свойств показали, что модифицирование испытуемых образцов 2% мас. Zn^{2+} и различными количествами Cr^{3+} не дают положительных результатов. Более того, возрастает крекирующая активность

катализатора. Эти результаты еще раз подтверждают, что состояние катионов металла в цеолите может сильно отличаться от состояния его в оксидных системах.

Таким образом, более высокодисперсные образцы цеолита H-ZSM-5 характеризуются большей активностью в превращении пропана. При этом уменьшается выход ароматических углеводородов C_{9+} , а выхода бензола и толуола увеличиваются.

При промотировании 2.0–6.0% мас. Zn^{2+} образцов цеолита H-ZSM-5, синтезированных в данной работе, наблюдается увеличение общей активности полученной каталитической системы и селективности образования ароматических углеводородов в 1.5–1.7 раза.

Максимальная селективность образования ароматических углеводородов при ароматизации пропана на цеолите H-ZSM-5, промотированном катионами Ga^{3+} , на 5–10 % выше, чем на образце, промотированном катионами Zn^{2+} . При модифицировании H-ZSM-5 и Zn^{2+} /H-ZSM-5 различными количествами Cr^{3+} возрастает крекирующая активность катализатора.

Литература

1. Дергачев А.А., Лapidus А.Л. Каталитическая ароматизация низших алканов // Российский химический журнал.— 2008.— Т. LII, №4.— С.15-21.
2. Ахметов А.Ф., Белоусова О.Ю., Кутепов Б.И., Хуснутдинов Н.Н. Изменение каталитических свойств пентасилсодержащего катализатора в ароматизации пропан-бутановой фракции при модифицировании цинком // Нефтепереработка и нефтехимия.— 1994.— №7.— С.11-13.
3. Кутепов Б.И., Белоусова О.Ю. Ароматизация углеводородов на пентасилсодержащих катализаторах.— М.: Химия, 2000.— 95 с.
4. Ахметов А.Ф., Каратун О.Н., Модифицированные пентасилсодержащие катализаторы для ароматизации углеводородных газов // Химия и технология топлив и масел.— 2001.— №5.— С.33-36.
5. Ахметов А.Ф., Каратун О.Н., Влияние продолжительности безрегенерационной работы пентасилсодержащих катализаторов на выход продуктов превращений низкомолекулярных углеводородов // Нефтепереработка и нефтехимия.— 2000.— №12.— С.24-27.
6. Асаченко Е.В., Родина О.В., Ордомский В.В., Гурьев Ю.В., Иванова И.И. Особенности дезактивации кислотных и Zn-содержащих катализаторов ароматизации пропана // Нефтехимия.— 2008.— Т.48, №2.— С.100-104.
7. Хасанова Э.И., Назмиева И.Ф. и др. Изучение процесса ароматизации пропана на цеолитсодержащем катализаторе с различным отношением Si/Al // Нефтехимия.— 2012.— Т.52, №2.— С.97-103.

References

1. Dergachev A.A., Lapidus A.L. *Kataliticheskaya aromatizatsiya nizshih alkanov* [Catalytic aromatization of low-molecular weight alkanes] *Rossiyskii khimicheskii zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2008, v.LII, no.4, pp.15-21.
2. Akhmetov A.F., Belousova O.Yu., Kutepov B.I., Khusnutdinov N.N. *Izmenenie kataliticheskikh svoystv pentasilsoderzhashhego katalizatora v aromatizatsii propan-butanovoi fraktsii pri modifitsirovaniy tsinkom* [The change in the catalytic properties of the pentasil-containing catalyst in the aromatization of the propane-butane fraction upon modification with zinc] *Neftpererabotka i neftekhimiya* [Refining and Petrochemicals], 1994, no.7, pp.11-13.
3. Kutepov B.I., Belousova O.Yu. *Aromatizatsiya uglevodorodov na pentasilsoderzhashikh katalizatorakh* [Aromatization of hydrocarbons on pentasil-containing catalysts]. Moscow, Khimiya Publ., 2000, 95 p.
4. Akhmetov A.F., Karatun O.N., *Modifitsirovanye pentasilsoderzhashie katalizatory dlya aromatizatsii uglevodorodnykh gazov* [Modified pentasil-containing catalysts for the aromatization of hydrocarbon gases]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and Technology of Fuels and Oils], 2001, no.5, pp.33-36.
5. Akhmetov A.F., Karatun O.N., *Vliyanie prodolzhitel'nosti bezregeneratsionnoi raboty pentasilsoderzhashikh katalizatorov na vykhod produktov prevrasheniya nizkomolekulyarnykh uglevodorodov* [Influence of the duration of regeneration-free operation of pentasil-containing catalysts on the yield of transformations of low-

8. Расулов С.Р., Мустафаева Г.Р., Махмудова Л.А. Перспективные катализаторы ароматизации пропана // Нефтепереработка и нефтехимия.— 2012.— №1.— С.36-41.
9. Артамонов Е.А., Завьялов В.И., Малова О.В., Щанкина В.Г., Панин А.А. Ароматизация пропан-бутановой фракции на промотированных пентасилах // Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо.— 2013.— №10.— С.11-17.
10. Восмери́кова Л.Н., Рябова Н.В., Восмери́ков А.В. Влияние высокотемпературной обработки галлийсодержащего цеолита на его кислотные и каталитические свойства в процессе ароматизации пропана // Нефтегазохимия.— 2017.— №1.— С.50-53.
6. Asachenko E.V., Rodina O.V., Ordonskii V.V., Gur'ev Yu.V., Ivanova I.I. *Osobennosti deaktivatsii kislotnykh i Zn-soderzhashikh katalizatorov aromatizatsii propana* [Features of the deactivation of acid and Zn-containing catalysts for the aromatization of propane]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2008, v.48, no.2, pp.100-104.
7. Khasanova E.I., Nazmieva I.F., Ziyatdinov A.S. i dr. *Izuchenie protsessa aromatizatsii propana na tseolitsoderzhashem katalizatore s razlichnym otnosheniem Si/Al* [Study of the propane aromatization process on a zeolite-containing catalyst with different Si/Al ratios]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2012, v.52, no.2, pp.97-103.
8. Rasulov S.R., Mustafaeva G.P., Makhmudova L.A. *Perspektivnye katalizatory aromatizatsii propane* [Perspective catalysts for aromatizing propane]. *Neftpererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2012, no.1, pp.36-41.
9. Artamonov E.A., Zav'yalov V.I., Malova O.V., Shankina V.G., Panin A.A. *Aromatizatsiya propan-butanovoi fraktsii na promotirovannykh pentasilakh* [Aromatization of propane-butane fraction on promoted pentasil]. *Avtogazozapravochnyi kompleks + al'ternativnoe toplivo* [Auto-gas filling complex + alternative fuel], 2013, no.10, pp.11-17.
10. Vosmerikova L.N., Ryabova N.V., Vosmerikov A.V. *Vliyanie vysokotemperaturnoi obrabotki galliysoderzhashego tseolita na ego kislotnye i kataliticheskie svoystva v protsesse aromatizatsii propane* [Influence of high-temperature treatment of gallium-containing zeolite on its acid and catalytic properties during aromatization of propane]. *Neftegazokhimiya* [Oil and gas chemistry], 2017, no.1, pp.50-53.