

УДК 544.478.42

Бифункциональные катализаторы в гидрогенизационных процессах нефтепереработки

О. В. КЛИМОВ

Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: klm@catalysis.ru

Аннотация

Предложен новый подход к приготовлению высокоактивных бифункциональных катализаторов гидрогенизационных процессов, обеспечивающих увеличение глубины переработки нефти и получение моторных топлив в соответствии с современными мировыми стандартами. Данный подход основан на приготовлении носителя, содержащего кислотные компоненты, и на целенаправленном селективном синтезе активного компонента реакций гидрогенолиза и гидрирования – Co(Ni)–Mo(W)–S-фазы. Последняя локализована в составе катализатора таким образом, что она доступна для всех подлежащих каталитическим превращениям компонентов сырья. В основе метода приготовления лежит синтез в растворе биметаллических соединений – предшественников активного компонента. В рамках предлагаемого подхода могут быть приготовлены высокоактивные катализаторы, предназначенные для гидрокрекинга и гидроочистки различных нефтяных дистиллятов.

Ключевые слова: приготовление катализаторов, гидроочистка, гидрокрекинг

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время Россия входит в число ведущих мировых производителей нефтепродуктов. В 2009 г. суммарное количество нефти, переработанной российскими нефтеперерабатывающими заводами (НПЗ), составило 235.5 млн т при средней глубине переработки 72 %. Однако по глубине переработки нефти Россия сильно уступает промышленно развитым странам, а большая часть российских моторных топлив по ряду параметров, например по содержанию серы, не соответствует современным мировым стандартам, в частности стандарту “Евро-5” [1].

Для планового увеличения глубины переработки нефти к 2030 г. до 89 % в соответствии с энергетической стратегией России [2] и перехода российской нефтепереработки на выпуск экологически чистых моторных топлив в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 118 от 27.02.2008 об утверждении технического регламента “О требованиях к автомобильному и авиационному бен-

зину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочно-му мазуту” [3] необходима реконструкция технологических линий НПЗ и замена существующих катализаторов более активными.

Таким образом, в настоящее время в России имеется острая потребность в высокоактивных отечественных катализаторах для вторичных процессов нефтепереработки, ориентированных на увеличение глубины переработки нефти и повышение качества получаемых продуктов. За исключением каталитического крекинга и вариантов термического крекинга такие процессы, как правило, проводятся в атмосфере водорода при высоких давлениях. Основное назначение гидрогенизационных процессов – облегчение фракционного состава исходного сырья, удаление из него нежелательных компонентов (соединений серы, азота, конденсированных ароматических соединений, низкооктановых или высококипящих *n*-парафинов) или их превращение в более ценные продукты.

ТАБЛИЦА 1

Мощность гидрогенизационных процессов
(в процентах от первичной переработки нефти) на 2008 г. [4]

Процесс	Западная Европа	США	Япония	Россия
Гидроочистка	49.2	55.3	77.1	26.7
Гидрокрекинг	7.5	9.1	4.0	1.9

ГИДРООЧИСТКА И ГИДРОКРЕКИНГ

Перспективы развития

К наиболее крупнотоннажным гидрогенизационным процессам нефтепереработки относятся гидроочистка и гидрокрекинг. По существующему уровню развития гидрогенизационных процессов Россия заметно уступает странам Западной Европы, США и Японии (табл. 1). Однако в ближайшие годы именно для гидрогенизационных процессов, согласно заявленным российскими нефтяными компаниями проектам, прогнозируются наиболее высокие темпы развития, значительно опережающие как рост первичной переработки нефти, так и рост мощностей ряда других основных процессов нефтепереработки (табл. 2). В результате, по общему тоннажу гидроочистка должна сохранить лидирующие позиции среди вторичных процессов, а гидрокрекинг займет 2–4-е места.

Между процессами гидроочистки и гидрокрекинга нет четкой границы: условно принято, что в случае, если деструкции с уменьшением размера молекул подвергается менее 10 % сырья, то имеет место гидроочистка, а при больших величинах деструкции – различные варианты гидрокрекинга [6]. На НПЗ

оба процесса, как правило, проводятся в схожих условиях, однако гидрокрекинг требует более высоких температур и давлений, большего объемного отношения водородсодержащего газа (ВСТ) к сырью при меньшем расходе сырья (табл. 3). В России используются различные варианты технологического оформления установок гидроочистки и гидрокрекинга, однако для средних и тяжелых дистиллятов наиболее распространен одноступенчатый вариант с послойной загрузкой в реактор различных катализаторов.

Состав катализаторов

В настоящее время глубокая гидроочистка и гидрокрекинг принципиально различаются по типу используемых катализаторов. Основная задача гидроочистки – удаление из сырья соединений серы и азота за счет реакций гидрогенолиза, а также гидрирование ненасыщенных и конденсированных ароматических соединений. Соответственно, высокоактивный катализатор гидроочистки должен содержать максимальное количество толерантного к сере активного компонента реакций гидрогенолиза и гидрирования. Промышленные катализаторы “классической”

ТАБЛИЦА 2

Прогнозируемый рост мощностей наиболее крупнотоннажных процессов нефтепереработки в России по сравнению с 2008 г. [4, 5]

Процесс	Фактическая мощность	Плановая мощность, млн т/Прирост по сравнению с 2008 г., разы	
	(2008 г.), млн т	2012 г.	2017 г.
Первичная переработка	236.0	263.0/1.1	305.0/1.3
Гидроочистка	63.0	90.5/1.5	126.8/2.0
Гидрокрекинг	2.0	11.5/5.7	35.2/17.0
Риформинг	28.0	30.4/1.1	34.1/1.2
Каталитический крекинг	16.0	22.0/1.4	34.8/2.2
Термический крекинг	13.7	17.0/1.2	18.0/1.3
Коксование	5.0	10.5/1.9	18.3/3.7

ТАБЛИЦА 3

Типичные условия гидрогенизационных процессов на НПЗ

Параметры процесса	Гидроочистка	Гидрокрекинг
Температура, °С	320–420	340–460
Давление, МПа	2.5–7.0	5.0–30.0
Массовый расход сырья, ч ⁻¹	1.0–4.0	0.3–1.7
Кратность циркуляции ВСГ, нм ³ /м ³ сырья	200–600	500–2000
Концентрация водорода в ВСГ, об. %	75–90	>90

гидроочистки имеют следующий состав, мас. %: Со и/или Ni 2.5–5.5; Мо и/или W 8.0–20.0; остальное – носитель, пористый неорганический тугоплавкий оксид (чаще всего γ -Al₂O₃). В зависимости от фракционного состава сырья, подвергаемого гидроочистке, помимо различного содержания металлов широко варьируются и текстурные характеристики катализаторов: удельная поверхность 100–300 м²/г, объем пор 0.3–0.9 см³/г, средний диаметр пор 50–250 Å. Катализаторы используются в сульфидной форме, активный компонент представляет собой биметаллическое соединение определенного состава, строения и морфологии. В литературе рассматриваются различные модели активного компонента и варианты его названия (см., напр. [7]). В последние годы в мировой научной литературе доминирует представление, что активный компонент гидроочистки – это химически не связанные с носителем наноразмерные частицы дисульфида молибдена или вольфрама, на боковой грани которых определенным образом локализованы катионы никеля или кобальта. В зависимости от используемых металлов такой активный компонент называют Со–Мо–S-, Ni–Мо–S- либо Ni–W–S-фазой, а их свойства описаны в работах [8–10]. В наиболее активной Со(Ni)–Мо(W)–S-фазе II типа на один атом Со или Ni приходится два атома Мо или W и четыре атома серы.

В отличие от катализаторов гидроочистки, катализаторы одноступенчатого гидрокрекинга бифункциональные: наряду с активной в гидрогенолизе и гидрировании Со(Ni)–Мо(W)–S-фазой и пористым носителем они дополнительно содержат кислотный компонент, обеспечивающий крекирующую и изомерирующую функции катализатора. Известны

несколько различных типов кислотных компонентов:

1. Частицы неорганических материалов с определенной текстурой и кислотностью – цеолиты, алюмофосфаты, силикоалюмофосфаты, силикаты металлов (Al, Ga, Ti, Zr и др.).
2. Соединения неметаллов (Si, P, B, галогенов), образующие на поверхности γ -Al₂O₃ различные кислотные центры.
3. Соединения металлов (Ga, Ti, Zr, Cr, La, Mg и др.), внедряющихся в структуру Al₂O₃ или образующих поверхностные оксиды, в том числе и смешанные, которые изменяют поверхностную кислотность носителя.

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Современные требования к бифункциональным катализаторам

В последние годы в связи с изменением требований к дизельным топливам задачи гидроочистки усложнились. Помимо практически полного гидрогенолиза соединений серы, азота и гидрирования ненасыщенных и конденсированных ароматических соединений гидроочистка должна способствовать повышению цетанового числа, снижению температуры конца кипения, уменьшению плотности и снижению температуры помутнения и застывания. Такой суммарный положительный эффект достигается за счет протекания реакций изомеризации парафинов и нафтенов, мягкого гидрокрекинга *n*-парафинов, раскрытия циклов би- и полициклических нафтенов. Кроме того, в последние годы в связи с ростом мощностей деструктивных процессов (см. табл. 2) в сырье гидроочистки постоянно

возрастает доля легких вторичных дистиллятов – газойлей коксования, термического и каталитического крекинга. Вследствие высокой концентрации относительно легких олефинов и ароматических соединений эти дистилляты имеют низкое цетановое число. Гидрирование данных соединений приводит к повышенному расходу дефицитного водорода и уменьшению выхода дизельного топлива за счет получения малоценной низкооктановой бензиновой фракции. Более перспективным представляется взаимное превращение по пути алкилирования ароматики олефинами с получением алкилзамещенных моноароматических соединений, которые имеют значительно более высокое цетановое число и меньшую плотность по сравнению с исходными компонентами. При этом содержание алкилмоноароматических соединений в дизельных топливах не ограничивается какими-либо нормами и стандартами.

В соответствии с вышесказанным для гидроочистки дизельных фракций целесообразно использовать бифункциональные катализаторы, поскольку они близки к катализаторам гидрокрекинга, т. е. содержат в определенных пропорциях активные центры глубокой гидроочистки и кислотные центры реакций изомеризации, алкилирования, раскрытия циклов и мягкого крекинга. При этом катализаторы должны быть сконструированы таким образом, чтобы какие-либо составляющие активного компонента одного типа не оказывали отрицательного влияния на другие активные центры.

Традиционные бифункциональные катализаторы и их недостатки

Ранее в России производился достаточно широкий ассортимент катализаторов гидроочистки, содержащих добавки цеолитов и родственных материалов. Однако остаточное содержание серы в дизельных фракциях, получаемых на этих катализаторах, как правило, превышало 1000 м. д. [11] и даже не достигало уровня устаревшего стандарта “Евро-2”. Низкая активность в гидроочистке таких цеолитсодержащих катализаторов, как ГКД-202, ГКД-205, ГКД-300 и др., обусловлена устаревшим методом их приготовления (рис. 1).

Катализаторы, приготовленные в соответствии с данной схемой, имеют низкую активность в целевых реакциях по следующим основным причинам:

1. Текстура катализатора преимущественно формируется на стадии прокаливания, при фазовых переходах гидроксида алюминия в форму $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ часть активных металлов остается в узких, не доступных для катализа порах оксида алюминия.

2. На стадиях смешения компонентов и высокотемпературной прокаливания соединения активных в гидроочистке металлов либо взаимодействуют с поверхностными функциональными группами носителя, либо внедряются в кристаллическую решетку оксида алюминия с образованием нежелательных соединений, которые далее не превращаются в Co(Ni)-Mo(W)-S -фазу.

3. Для приготовления катализатора используются индивидуальные соединения метал-

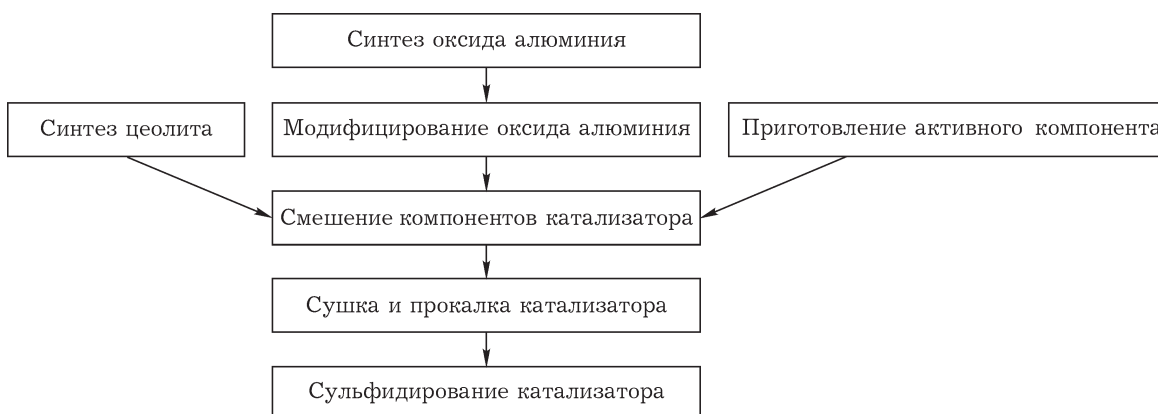


Рис. 1. Традиционная схема приготовления цеолитсодержащих катализаторов гидроочистки/гидрокрекинга [11].

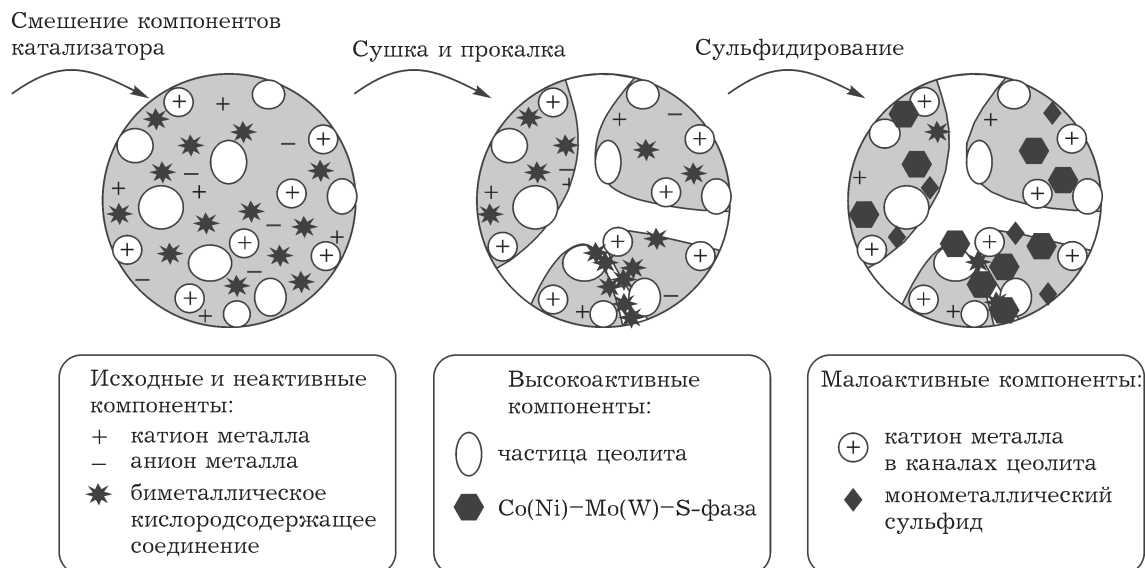


Рис. 2. Компонентный состав катализатора, приготовленного по традиционной схеме.

лов, диссоциирующие в водных растворах с образованием катионов или анионов. В этой связи зачастую имеет место раздельная локализация нанесенных металлов в катализаторе, способствующая образованию малоактивных индивидуальных сульфидов, а не биметаллической Co(Ni)-Mo(W)-S-фазы.

4. Сольватированные катионы Co^{2+} или Ni^{2+} , размер которых меньше входных окон и каналов цеолита, проникают в каналы цеолита, блокируют его кислотные центры, а сами металлы становятся недоступными для серосодержащих молекул сырья, размеры которых значительно превышают диаметр каналов цеолитов.

5. Сульфидирование катализаторов по наиболее распространенной в промышленности методике – обработке катализатора при повышенной температуре раствором диметилдисульфида в дизельном топливе – приводит к крекингу некоторых составляющих дизельного топлива на кислотном компоненте катализатора. В результате значительная часть поверхности катализатора блокируется образовавшимися при крекинге углеродистыми отложениями.

Генезис таких катализаторов схематически представлен на рис. 2. Сульфидированная форма катализатора наряду с активными компонентами – кристаллами цеолитов и Co(Ni)-Mo(W)-S-фазой – содержит множество ма-

лоактивных в катализе составляющих: монометаллические сульфиды, кислородсодержащие соединения металлов, как химически связанные с носителем, так и находящиеся в узких порах носителя или каналах цеолита; частицы цеолита, кислотные центры которых заблокированы металлами.

Перспективный метод приготовления бифункциональных катализаторов

В Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН разработан и реализован в промышленности метод приготовления катализаторов глубокой гидроочистки, предназначенных для получения дизельных топлив в соответствии со стандартами “Евро-4” и “Евро-5”, а также малосернистого вакуумного газойля [12–15]. Метод включает следующие стадии:

1. Приготовление носителя с заданным размером гранул и оптимальными текстурными характеристиками, при этом носитель может содержать кислотные компоненты.

2. Синтез биметаллического комплексного соединения (БМКС).

3. БМКС наносится на носитель таким образом, чтобы его строение оставалось неизменным, при этом БМКС не взаимодействует с кислотным компонентом и локализуется только в широких, доступных для катализа порах носителя.

4. Сушка катализатора проводится при условиях, обеспечивающих сохранение строения БМКС.

5. Селективный перевод БМКС в форму $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo-S}$ -фазы.

Основу данного метода составляет целенаправленный синтез в растворе БМКС определенного строения – оптимального предшественника $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo(W)-S}$ -фазы. По данным анализа научной литературы и собственных экспериментальных работ нами сформированы общие требования к различным БМКС, которые могут применяться для приготовления катализаторов гидроочистки/гидрокрекинга различных типов углеводородного сырья:

1. Содержание металлов в том же атомном отношении, что и для $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo(W)-S}$ -фазы, при этом Co или Ni должны быть расположены как можно ближе к атомам Mo и W .

2. Простой синтез из доступных реагентов, высокая растворимость в воде, химическая стабильность в растворе и на поверхности носителя, в том числе и при сушке катализатора.

3. Размер молекулы БМКС должен препятствовать ее проникновению в каналы цеолита и узкие, не доступные для катализа, поры носителя.

4. Наличие в составе БМКС лигандов, экранирующих металлы от нежелательного химического взаимодействия с носителем и кислотным компонентом, а также стабилизирующих БМКС до высокотемпературной стадии сульфидирования.

На рис. 3 приведена схема генезиса катализаторов, приготовленных с использованием БМКС. Сульфидированные катализаторы содержат металлы только в форме $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo(W)-S}$ -фазы, а также незаблокированный металлами кислотный компонент. Как следствие, такие катализаторы имеют высокую

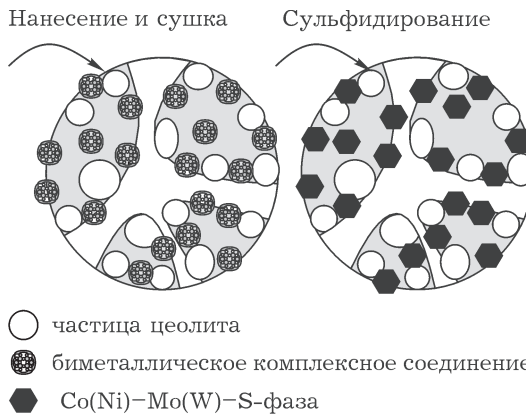


Рис. 3. Компонентный состав бифункционального катализатора, приготовленного по технологии Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН.

активность в целевых реакциях гидроочистки/гидрокрекинга.

Практическая реализация нового метода приготовления бифункциональных катализаторов

В соответствии с вышеописанным подходом, в рамках государственного контракта № ПБ/07/411/НТБ/К от 10.07.2007 разработаны новые бифункциональные катализаторы, предназначенные для одностадийного гидрокрекинга вакуумного газойля. В качестве кислотного компонента катализаторы содержат цеолит БЭТА (ОАО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза”) [16]. В работе использованы катализаторы, содержащие различные активные сульфидные компоненты: Ni-Mo (ГК-1) и Ni-W (ГК-2). Характеристики катализаторов ГК-1 и ГК-2 приведены в табл. 4, данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) – на рис. 4, 5. Исследование катализаторов с использованием комплексов физических методов (РФЭС, Раман, ПЭМВР,

ТАБЛИЦА 4

Характеристики бифункциональных катализаторов Ni-Mo (ГК-1) и Ni-W (ГК-2)

Параметры	ГК-1	ГК-2
Массовая доля металлов, %	Mo 10.0, Ni 3.0	W 19.0, Ni 3.0
Атомное отношение	Ni/Mo/S = 1/2/4	Ni/W/S = 1/2/4
Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$	315 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 150, цеолит БЭТА 165)	305 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 145, цеолит БЭТА 160)
Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0.50 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0.33, цеолит БЭТА 0.17)	0.45 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0.3, цеолит БЭТА 0.15)
Средний диаметр пор, Å	60 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 90, цеолит БЭТА 7)	65 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 95, цеолит БЭТА 7)

Примечание. Состав носителя, мас. %: цеолит БЭТА (с силикатным модулем 27) 30, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 70.

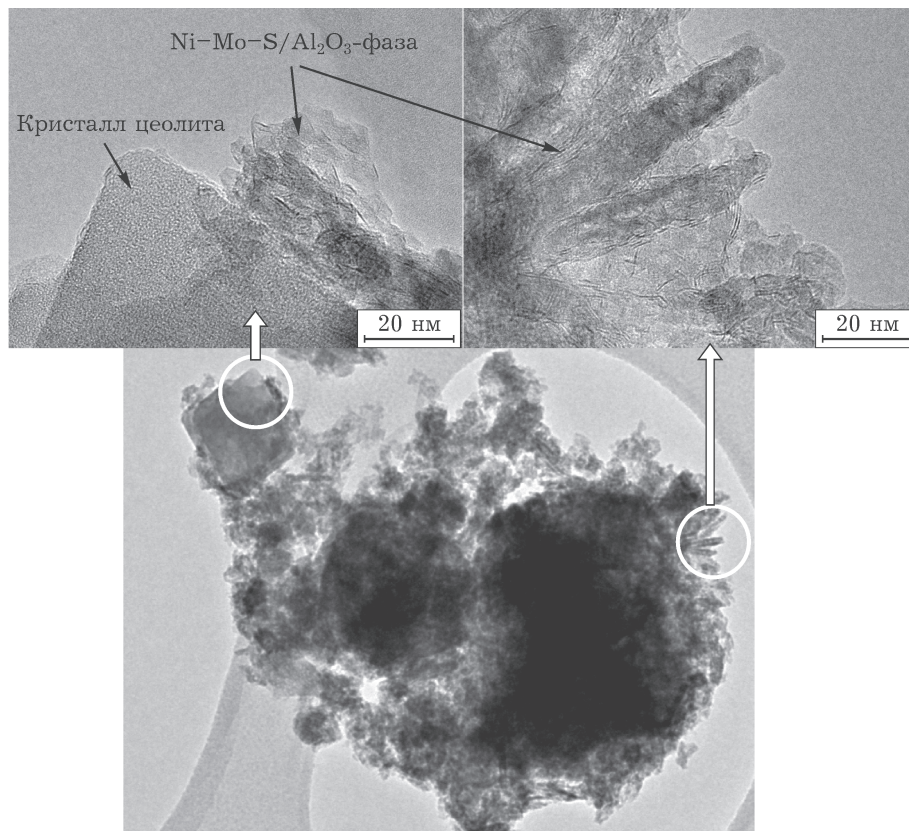


Рис. 4. Снимки ПЭМВР Ni-Mo-катализатора (ГК-1).

EXAFS, адсорбция азота) показало, что практически все нанесенные металлы входят в состав Ni-Mo(W)-S-фазы [8-10], локализованной в широких, доступных для катализа порах. При этом из данных ПЭМВР видно, что частицы Ni-Mo(W)-S-фазы однородной морфологии равномерно распределены по по-

верхности γ -Al₂O₃, а поверхность цеолитов остается свободной. По данным EDAX, в каналах цеолита практически отсутствуют соединения Ni, Mo и W. Текстульные характеристики и компонентный состав полученных катализаторов оптимальны для использования их в гидрокрекинге вакуумного газойля (ВГО).

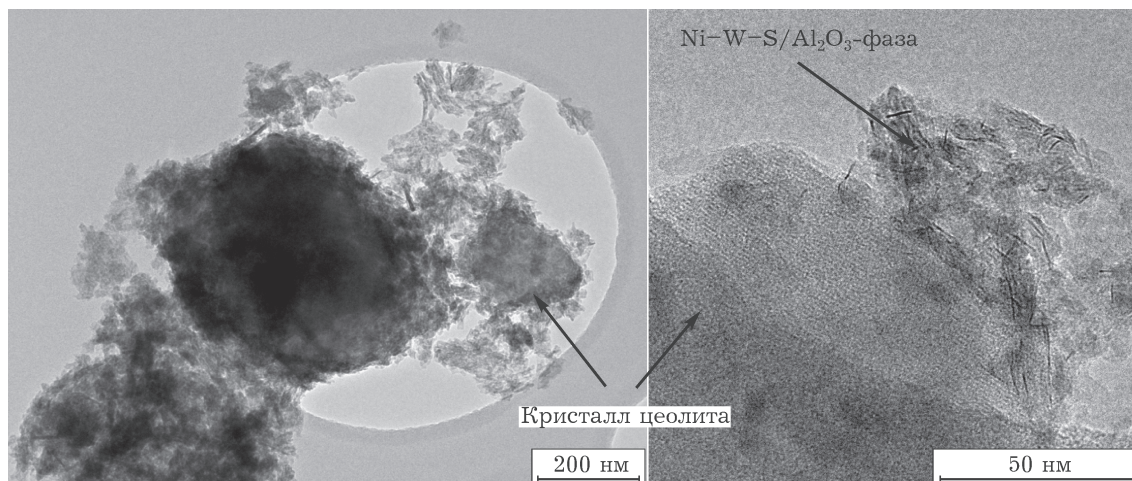


Рис. 5. Снимки ПЭМВР Ni-W-катализатора (ГК-2).

Тестирование катализаторов в гидрокрекинге ВГО (интервал кипения 360–560 °С, плотность до 0.95 г/см³, массовая доля серы до 2.5 %, содержание азота до 1500 м. д.) проводилось в соответствии с техническими требованиями государственного контракта, при температуре 375–450 °С, давлении 10–14 МПа, скорости подачи ВГО 0.5–1.0 ч⁻¹ и соотношении водород/ВГО, равным 800–1500 нм³/м³. Полученные результаты соответствовали техническому заданию: выход жидких продуктов составлял 90–95 % при выходе остатка (фракции с концом кипения выше 360 °С) не более 10 %. Все полученные продукты характеризовались низким содержанием остаточной серы: бензин и дизельное топливо содержали не более 10 и 50 м. д. серы соответственно, удовлетворяя по этому показателю требованиям стандарта “Евро-4”. Остаток, содержащий не более 500 м. д. серы, представляет собой качественное сырье для каталитического крекинга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН разработан новый подход к приготовлению высокоактивных бифункциональных катализаторов гидрогенизационных процессов. Данный подход основан на приготовлении носителя, содержащего кислотные компоненты, и целенаправленном селективном синтезе активного компонента реакций гидрогенолиза и гидрирования – Co(Ni)–Mo(W)–S-фазы. Последняя локализована в составе катализатора таким образом, что она доступна для всех компонентов сырья, подлежащих каталитическим превращениям. В рамках данного подхода могут быть приготовлены катализаторы, предназначенные для процессов, углубляющих переработку нефти и обеспечивающих получение нефтепродуктов в соответствии с современными мировыми стандартами.

Автор выражает благодарность сотрудникам Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН: ведущему технологу Г. И. Корякиной за творческое участие в разработке катализаторов и экспериментальные работы по синтезу носителей и катализаторов; сотрудникам группы гидрогенизационных процессов под руководством канд. хим. наук

Г. А. Бухтияровой за тестирование катализаторов и анализ нефтепродуктов; канд. хим. наук В. И. Зайковскому за исследование катализаторов методом ПЭМВР. Автор признателен генеральному директору ОАО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза” канд. хим. наук И. Д. Резниченко и ее сотрудникам за работы по приготовлению и тестированию катализаторов на пилотном уровне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Галиев Р. Г., Хавкин В. А., Данилов А. М. // Мир нефтепродуктов. 2009. № 2. С. 3–7.
- 2 Бушуев В., Крюков В., Саенко В., Томин С. // Нефтегазовая вертикаль. 2010. № 13–14. С. 4–11.
- 3 Постановление Правительства Российской Федерации №118 от 27.02.2008. <http://www.rossia.su/zakon/7502-postanovlenie-ot-27-fevralja-2008-g.-118.html> (Дата обращения 28.08.2010).
- 4 Бородачева А. В., Левинбук М. И. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2008. Т. LII, № 6. С. 37–43.
- 5 Перспективы нефтепереработки в РФ на 2008–2017 гг. // Комитет по энергетической политике РСПП. <http://www.rspenergy.ru/materials/00000035/Документы/2008/Presentations/Перспективы%20нефтепереработкиРФ%20на%202008-2017гг..pdf> (Дата обращения 21.08.2010).
- 6 Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти. Ч. 2. Деструктивные процессы. Москва: КолосС, 2007. 334 с.
- 7 Старцев А. Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. Новосибирск: ГЕО, 2007. 206 с.
- 8 Topsoe H. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. Vol. 322. P. 3–8.
- 9 Eijsbouts S., Oetelaar L. C. A. Van den, Puijjenbroek R. R. Van. // J. Catal. 2005. Vol. 229. P. 352–364.
- 10 Hensen E. J. M., Meer Y. Van der, Veen J. A. R. Van, Niemantsverdriet J. W. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. Vol. 322. P.16–32.
- 11 Прокопюк А. С., Алиев Р. Р., Радченко Е. Д., Усманов Р. М. // Химия и технология топлив и масел. 1994. № 7–8. С. 13–15.
- 12 Носков А. С., Бухтиярова Г. А., Иванова А. С., Климов О. В., Пашигрева А. В., Полункин Я. М., Шрагина Г. М., Карельский В. В. // Сб. тр. 7-го Междунар. форума “Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты”. С.-Петербург, 10–12 апреля, 2007. С. 245–248.
- 13 Климов О. В., Пашигрева А. В., Бухтиярова Г. А., Кашкин В. Н., Носков А. С., Шрагина Г. М., Сысоев В. А., Сергиенко С. А., Ливенцев В. Т., Полункин Я. М. // Материалы 8-го Петербургского междунар. форума ТЭК. С.-Петербург, 8–10 апреля 2008. С. 274–277.
- 14 Klimov O. V., Pashigreva A. V., Bukhtiyarova G. A., Budukva S. V., Fedotov M. A., Kochubey D. I., Chesalov Yu. A., Zaikovskii V. I., Noskov A. S. // Catal. Today. 2010. Vol. 150. P. 196–206.
- 15 Pashigreva A. V., Klimov O. V., Bukhtiyarova G. A., Kochubey D. I., Prosvirin I. P., Chesalov Yu. A., Zaikovskii V. I., Noskov A. S. // Catal. Today. 2010. Vol. 150. P. 164–170.
- 16 Каталог АЗКиОС катализаторов, адсорбентов, носителей, осушителей, цеолитов. Ангарск: ОАО “АЗКиОС”, 2008. с. 64.