

УДК 66.094.258.097

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ЭРОЗИОННЫЙ ИЗНОС ОБОРУДОВАНИЯ УСТАНОВОК ДЕГИДРИРОВАНИЯ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В УСЛОВИЯХ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

© 2014 г. **А.Н. Катаев**¹,
А.А. Ламберов¹,
С.Р. Егорова¹,
Х.Х. Гильманов²

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет

² ОАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

Введение

В Российской Федерации функционируют шесть установок дегидрирования изопарафинов C_4 — C_5 до соответствующих олефинов в кипящем слое алюмохромового катализатора ИМ-2201С по технологии, разработанной НИИ «Ярсинтез» в 60-х гг. XX в. [1]. Однако вследствие низкой прочности гранул наблюдается большой расход катализатора на 1 т получаемого олефина (до 25 кг/т) и забивка котлов-утилизаторов, что вызывает увеличение давления в реакторе и регенераторе и снижение выходов целевых продуктов. На ряде предприятий проводятся мероприятия по переходу к эксплуатации катализатора ИМ-2201С в смеси с более эффективными катализаторами [2], полученными путем пропитки алюмооксидного носителя растворами активного компонента, — пропиточными катализаторами ИМ-2201П, АОК 73-21, АОК 73-24, КДМ, КДИ и др. [3—9]. По сравнению с ИМ-2201С они характеризуются более высокими значениями активности и селективности и меньшими расходными нормами

катализатора [2, 8, 10]. Однако вследствие высокой прочности гранул такие катализаторы обладают более высокими абразивными свойствами [11], поэтому эксплуатируются преимущественно не индивидуально, а в смеси с ИМ-2201С. Тем не менее технология эксплуатации блоков дегидрирования на смесях катализаторов недостаточно отработана. Так, в ОАО «Нижнекамскнефтехим» при использовании смеси КДИ и ИМ-2201С с массовым содержанием КДИ более 30 % отмечаются проблемы, связанные с нарушением циркуляции катализаторной массы по контуру реактор — регенератор, наблюдается увеличение количества образующихся «свищей» (мест сквозного износа стенки трубопровода) на U-образных транспортных трубопроводах, по которым циркулирует катализатор из реактора в регенератор и обратно, а средний срок межремонтного интервала установок уменьшается с 12—18 мес. (в случае 100 % ИМ-2201С) до 6—4 мес., т.е. в 2—4 раза. Наблюдается снижение общего уровня кипящего слоя в реакторе и регенераторе с 50 до 15—30 %, что приводит к оголению верхних секционирующих решеток в реакторе и регенераторе, увеличивается доля побочных реакций крекинга, коксообразования и других, что снижает селективность процесса и увеличивает расходную норму по сырью. Из положительных моментов следует отметить более высокие значения выхода изобутилена на пропущенный и разложенный изобутан в первоначальный (примерно 3 мес.)

Катаев А.Н. — канд. техн. наук., науч. сотрудник Казанского (Приволжского) федерального университета. Тел.: (843) 231-53-46.
E-mail: alexx089@mail.ru

Ламберов А.А. — д-р техн. наук, проф. того же университета. Тел. тот же.
E-mail: Alexander.Lambergov@ksu.ru

Егорова С.Р. — канд. хим. наук, доцент того же университета. Тел. тот же.
E-mail: Segorova@rambler.ru

Гильманов Х.Х. — д-р техн. наук, первый зам. генерального директора ОАО «Нижнекамскнефтехим», гл. инженер. Тел.: (8555) 37-58-77

период запуска, значительное (в 4—8 раз) снижение выбросов в атмосферу пыли в виде отработанного катализатора, содержащего хром, уменьшение себестоимости производства изобутилена.

Опыт эксплуатации пропиточных катализаторов или их смесей с ИМ-2201С слабо освещен в научной литературе [2, 8]. Поэтому решение проблем, возникающих при работе на смесях катализаторов и при переходе к индивидуальному использованию высокопрочных катализаторов, является актуальным.

Цель данной работы — выявление факторов, влияющих на абразивную активность смеси катализаторов в реакторном блоке дегидрирования изобутана, и определение оптимального фракционного состава пропиточных катализаторов для их индивидуальной эксплуатации.

Экспериментальная часть

Истираемость катализаторов изучали в кипящем слое, используя в качестве псевдоожижающего агента воздух, на установке, описанной в [11]. Воздух подавался через форсунку в нижней части трубки со скоростью 4,5—8 м/с. Диаметр форсунки — 0,5 мм. Масса загруженного катализатора — 50 г. После 1 ч истирания отбирали пробу (≈ 1 г) катализатора и анализировали фракционный состав, оценивая долю катализатора по фракциям, мкм: 20—40, 40—70, 70—100 и 100—125. При этом для восполнения улетевшего в виде пыли катализатора использовали идентичный катализатор, прошедший истирание в течение такого же времени (наряду с контрольным проводилось несколько параллельных опытов для наработки катализатора, восполняющего истертый с целью поддержания общей массы катализатора в трубке 50 г). Далее через каждые 3 ч отбирали пробу катализатора и анализировали фракционный состав оставшегося в трубке катализатора.

Стойкость гранул к истиранию определяли по массовой доле потерь при истирании катализатора в струе воздуха в течение 2 ч по методике, соответствующей ТУ 2173-75-00206457—2007. Метод основан на разрушении частиц катализатора в кипящем слое и измерении массы частиц, не унесенных потоком воздуха, скорость которого стабилизирована.

Распределение частиц по размерам анализировали методом лазерной дифракции на приборе MasterSizer 2000, оборудованном приставкой hydro 2000s.

Абразивную активность оценивали по скорости истирания металлической пластины, изготовлен-

ной из стали 3, при воздействии на нее аэродисперсного потока, состоящего из частиц катализатора и воздуха [11]. За 100 % принимали абразивность корундовой крошки фракций 200—315 мкм, испытанной при аналогичных условиях. Эрозионному износу подвергалась стальная пластина из стали 3, механические свойства которой при 20 °С близки к свойствам стали X18H10T при 550 °С (материал стенок трубопровода для транспорта катализатора и средняя температура стенок).

Результаты и их обсуждение

В ОАО «Нижнекамскнефтехим» с 2007 г. было проведено около 15 опытно-промышленных испытаний пропиточных катализаторов марок КДИ, АОК 73-21, АОК 73-24 в смеси с катализатором ИМ-2201С. В настоящее время постоянно эксплуатируются катализаторы марок КДИ и ИМ-2201С. Установлено, что эксплуатация таких смесей катализаторов сопровождается постепенным укрупнением фракционного состава так называемого «равновесного» катализатора по сравнению с образующимся при использовании только ИМ-2201С (средний размер частиц увеличивается примерно с 67 до 74 мкм). Динамика изменения фракционного состава катализатора ИМ-2201С представлена в табл. 1. Загрузка системы дегидрирования для восполнения уровня катализатора в этот период осуществлялась только катализатором ИМ-2201С. В табл. 2 приведен фракционный состав равновесного катализатора, состоящего из 30 мас.% пропиточного катализатора и 70 мас.% катализатора ИМ-2201С при запуске установки дегидрирования (опытным путем установлено, что при этом соотношении наблюдаются наиболее эффективные показатели работы блока) и через один-четыре месяца эксплуатации. При этом загрузка осуществлялась катализаторами двух марок в соотношении 1 : 3 (соответствующем соотношению расходных норм) для поддержания их соотношения в смеси 30 : 70 (КДИ : ИМ-2201С).

Как видно из табл. 1 и 2, наибольшие отличия наблюдаются в количестве фракции 20—40 мкм: при эксплуатации катализатора ИМ-2201С доля этих частиц в равновесном катализаторе увеличивается с 11,2 до 18—20 % за первые 30 дней и остается на этом уровне в течение всего наблюдаемого периода, и даже отмечается тенденция к ее увеличению. В случае эксплуатации смесей катализаторов двух типов сначала происходит резкое увеличение содержания час-

Таблица 1

Фракционный состав катализатора ИМ-2201С при промышленной эксплуатации (установка ДБ-2, 2-й реакторный блок, нагрузка по сырью 30 т/ч)

Размер частиц, мкм	Содержание частиц, мас. %					
	Свежий ИМ-2201С	При эксплуатации				
		15 дней	30 дней	60 дней	90 дней	120 дней
Менее 20	1,1	0,1	0,7	1,0	0,8	1,7
20–40	2,0	13,3	17,9	19,5	19,7	21,9
40–60	11,2	15,9	22,9	22,8	21,1	21,0
60–70	14,9	20,0	16,2	15,4	17,6	17,4
70–105	14,6	28,3	26,8	26,5	26,3	25,5
105–120	11,3	6,9	6,0	5,9	5,8	4,9
120–160	8,5	8,9	7,1	6,8	6,6	6,0
160–210	11,9	2,1	2,3	2,0	2,1	1,6
Более 210	24,5	4,5	0,1	0,1	0,0	0,0
Средний размер частиц, мкм	136,0	85,1	72,1	70,7	70,6	67,7
Абразивность, %	4,01	2,87	2,49	2,42	2,43	2,31

Таблица 2

Фракционный состав смеси пропиточного катализатора КДИ и ИМ-2201С в соотношении 30 : 70 (установка ДБ-2, 1-й реакторный блок, нагрузка по сырью 30 т/ч)

Размер частиц, мкм	Содержание частиц, мас. %					
	Свежий КДИ	При эксплуатации				
		15 дней	30 дней	60 дней	90 дней	120 дней
Менее 20	2,0	0,7	0,2	0,3	0,2	0,1
20–40	6,5	18,0	11,5	13,6	11,5	11,6
40–60	13,9	25,8	28,8	27,6	26,7	26,2
60–70	14,6	12,8	12,2	12,2	12,5	14,0
70–105	18,4	26,6	31,8	30,0	33,1	33,0
105–120	10,0	6,2	6,8	6,7	7,6	7,7
120–160	8,6	7,9	7,3	7,4	7,6	6,5
160–210	8,9	1,6	1,4	2,2	0,8	0,9
Более 210	17,2	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
Средний размер частиц, мкм	117,3	72,1	74,2	74,4	74,7	74,0
Абразивность, %	4,20	2,81	2,97	2,96	3,01	2,98

тиц 20–40 мкм с 6,5 до 18,0 %, а затем уменьшение до 11,5 %. При этом средний размер частиц «равновесного» катализатора ИМ-2201С постепенно уменьшается со 136 до 68 мкм, а в случае смеси двух различных марок катализаторов размер частиц уменьшается до 74 мкм и остается на этом уровне. Возрастание доли частиц фракции 20–40 мкм через 15 дней эксплуа-

тации в случае использования смеси различных по природе катализаторов может иметь два варианта интерпретации: ускоренное истирание менее прочного катализатора ИМ-2201С в присутствии более прочного КДИ или преимущественное разрушение крупных (более 200 мкм) непрочных агломератов частиц (см. табл. 1 и 2) пропиточного катализатора.

На рис. 1 приведена полученная в лабораторных условиях зависимость механической прочности на истирание от доли ИМ-2201С в смеси с КДИ. Как видно, стойкость к истиранию линейно уменьшается с увеличением доли ИМ-2201С в смеси с КДИ, что свидетельствует об отсутствии какого-либо синергетического эффекта при истирании смесей низкопрочного и высокопрочного катализаторов с близкими абразивными свойствами, т.е. ускоренного истирания менее прочного катализатора ИМ-2201С в присутствии более прочного КДИ не происходит, как это наблюдалось ранее при применении катализатора КДИ предыдущего поколения, обладавшего более высокими абразивными свойствами [2]. В то же время из анализа данных табл. 1 и 2 следует, что за первые 15 дней наиболее значительно уменьшается доля частиц размером более 200 мкм. В дальнейшем, по мере расходования крупных агломератов, скорость их разрушения уменьшается и содержание мелких частиц стабилизируется на уровне 11,5 %. Если компенсацию снижающихся уровней катализатора в реакторе и регенераторе производить подзагрузкой пропиточного катализатора, то содержание мелкой фракции (20–40 мкм) становится еще меньше (7,0–10,0 мас.%), а средний размер частиц незначительно увеличивается (до 75,5 мкм). При увеличении среднего размера частиц с 68 до 74 мкм количество транспортного газа, подаваемого в трубопроводы для обеспечения требуемой температуры в реакторе, увеличивается с 450–500 до 800–860 м³/ч (рис. 2, а, б). При этом расчетная линейная скорость внутри транспортных трубопроводов при эксплуатации смеси возрастает с 7,4 до 14,1 м/с, что приводит к увеличению абразивности в лабораторных условиях с 0,31 до 0,75 %. Абразивная активность ИМ-2201С составляет лишь 0,27 % (при расходе транспортного газа 460 м³/ч).

Таким образом, абразивная активность катализатора в условиях промышленной эксплуатации возрастает в 2,8 раза при увеличении среднего размера частиц с 68 до 74 мкм.

Для ответа на вопрос, какое влияние на абразивность оказывает присутствие пропиточного катализатора, была сформирована партия катализатора ИМ-2201С фракционного состава, аналогичного составу «равновесного» катализатора после 120 дней эксплуатации смеси. Для этой партии при аналогичных (7,4 и 14,1 м/с) скоростях воздушной среды абразивность изменялась от 0,29 до 0,72 %, т.е. была сопоставима с наблюдаемой для смеси. Таким обра-

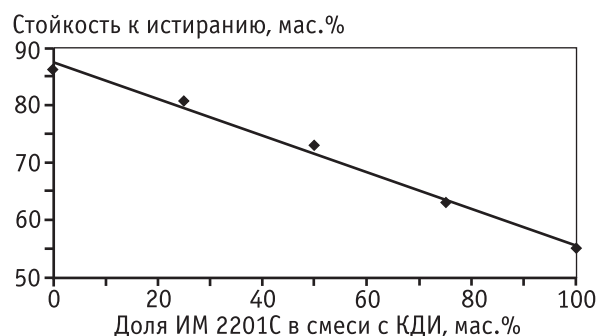


Рис. 1. Стойкость к истиранию смеси катализаторов КДИ и ИМ-2201С в зависимости от их доли в смеси

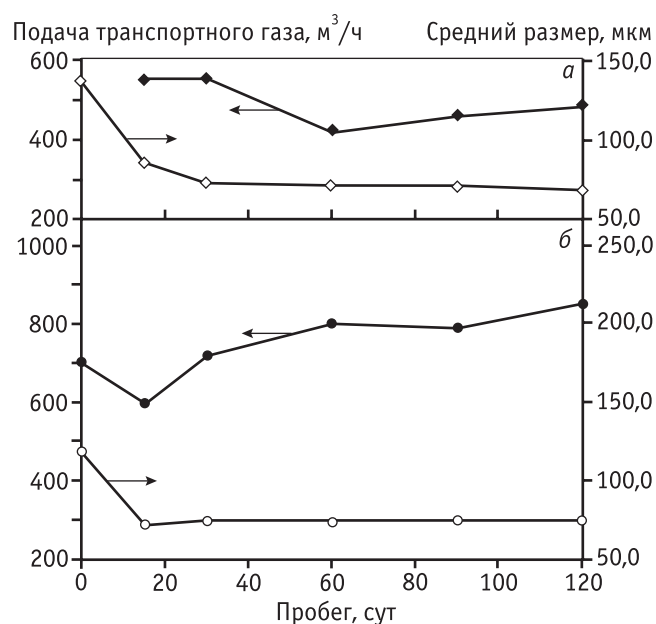


Рис. 2. Средний размер частиц и количество транспортного газа при эксплуатации катализатора ИМ-2201С (а), смеси ИМ-2201С и КДИ в соотношении 70 : 30 (б)

зом, разницу в абразивной активности индивидуального катализатора ИМ-2201С и его смеси с КДИ нельзя объяснить присутствием высокопрочного катализатора.

Наблюдаемое резкое снижение срока службы трубопроводов на промышленной установке обусловлено увеличением импульса частиц (произведение массы на скорость). Ранее нами было изучено влияние размеров частиц и других физико-механических свойств частиц и материала на абразивную активность при постоянной скорости воздушной струи [11]. При переменной скорости струи (следовательно, и скорости движения частиц) уравнение (2), полученное в [11] для описания абразивной активности микросферических катализаторов в кипящем

слое, можно записать в виде $A \approx Kp^m$, где A — абразивная активность, $г/(м^2 \cdot ч)$; $p = m_{ср}v$ — средний импульс частиц катализатора, $мкг \cdot м/с$, где $m_{ср}$ — масса частиц со средним размером $d_{ср}$, v — скорость струи, $м/с$, m — показатель степени, K — коэффициент пропорциональности, $10^6/м^3$.

Для изучения влияния импульса частиц на абразивность катализаторов были отобраны образцы двух каталитических систем: 1 — катализатор ИМ-2201С, 2 — смесь катализаторов КДИ и ИМ-2201С в соотношении 30 : 70. Для них известен средний размер частиц, определенный в лабораторных условиях, скорость потока струи воздуха в лабораторных условиях при исследовании абразивной активности изменялась в пределах 9—18 м/с. Таким образом, средний импульс частиц изменялся от 2,1 до 13,2 $мкг \cdot м/с$. Зависимости абразивности от импульса для двух каталитических систем представлены на рис. 3. Видно, что при увеличении импульса в 2 раза абразивность увеличивается в обоих случаях в 2,5 раза. Данная зависимость может быть описана эмпирическим уравнением $A = 0,0178 \cdot p^{1,6587}$.

Таким образом, импульс частиц среднего размера определяет абразивную активность катализаторов, поэтому перспективным направлением модернизации промышленной установки является разработка мероприятий, исключающих увеличение скорости подачи транспортного газа для постоянства импульса частиц катализатора с целью увеличения срока службы транспортных трубопроводов при переходе к использованию высокопрочных катализаторов.

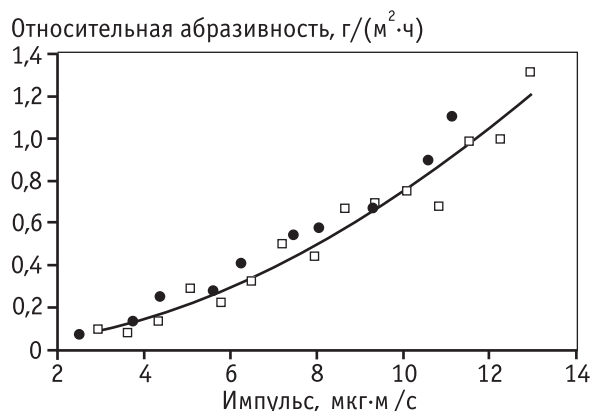


Рис. 3. Зависимость относительной абразивности от импульса частиц катализатора: ● — «равновесный» катализатор ИМ-2201С; □ — «равновесная» смесь катализаторов ИМ-2201С и КДИ (соотношение 70 : 30)

Эта задача решается путем оптимизации фракционного состава. Необходимо нарабатывать высокопрочный катализатор такого фракционного состава, который подвергается минимальным изменениям при эксплуатации, а именно: при сохранении количества частиц размером 20—40 мкм на уровне 20—30 % и среднего размера частиц не более 68 мкм.

Для выявления механизма формирования гранулометрического состава в лабораторных условиях были проведены длительные (в течение 24 ч) испытания по истиранию в кипящем слое различных фракций отдельно катализаторов ИМ-2201С и КДИ. Результаты испытаний (см. табл. 3 и 4) показывают, что независимо от типа катализатора с увеличением размера частиц скорость их разрушения возрастает, о чем свидетельствует увеличение константы скорости разрушения, рассчитанной исходя из линейной временной зависимости, от 0,006 до 0,38 $ч^{-1}$ для КДИ и от 0,019 до 0,093 $ч^{-1}$ для ИМ-2201С.

Таблица 3

Изменение фракционного состава КДИ при истирании (подача воздуха — 320 л/ч, диаметр форсунки — 0,5 мм)

Фракция, мкм	Δt , мас.%				k , ч ⁻¹
	3 ч	7 ч	15 ч	24 ч	
Фракция 20–40 мкм					
20–40	–	–9,1	–12,4	–13,7	0,006
<20	–	+9,1	+12,4	+13,7	–
Фракция 40–70 мкм					
40–70	–5,5	–17,1	–20,1	–22,1	0,010
20–40	+2,1	+6,9	+15,9	+4,3	–
<20	+3,3	+10,2	+4,2	+17,8	–
Фракция 70–100 мкм					
70–100	–18,6	–27,0	–41,6	–48,9	0,028
40–70	+10,9	+13,1	+19,2	+18,6	–
20–40	+3,7	+5,9	+8,0	+9,0	–
<20	+4,0	+7,8	+14,3	+21,0	–
Фракция 100–125 мкм					
100–125	–33,1	–44,0	–53,8	–60,3	0,038
70–100	+11,6	+17,0	+18,0	+19,2	–
40–70	+7,3	+8,7	+8,7	+11,4	–
20–40	+4,8	+7,3	+7,8	+5,2	–
<20	+9,4	+11,1	+19,4	+24,5	–

Таблица 4

Изменение фракционного состава ИМ-2201С при истирании (подача воздуха – 320 л/ч, диаметр форсунки – 0,5 мм)

Фракция, мкм	Δm , мас. %				k , ч ⁻¹
	3 ч	7 ч	15 ч	24 ч	
Фракция 20–40 мкм					
20–40	Отсутствует в исходном катализаторе				
<20					
Фракция 40–70 мкм					
40–70	–14,4	–18,7	–34,3	–37,2	0,019
20–40	+2,3	+14,7	+11,2	+8,8	
<20	+12,2	+4,0	+23,1	+28,4	
Фракция 70–100 мкм					
70–100	–32,8	–38,3	–48,8	–53,4	0,032
40–70	17,5	+20,5	+24,8	+20,0	
20–40	7,5	+5,7	+4,3	+7,9	
<20	7,7	+12,2	+19,8	+25,4	
Фракция 100–125 мкм					
100–125	–54,9	–74,5	–88,5	–89,2	0,093
70–100	+13,8	+12,4	+10,3	+8,5	
40–70	+17,9	+16,9	+14,6	+17,6	
20–40	+7, 6	+15,6	+22,0	+11,0	
<20	+15, 6	+29,6	+41,6	+52,2	
Примечание. «+» – прирост фракции; «–» – убыль фракции.					

При этом гранулы размером более 100 мкм при разрушении образуют наибольшее количество частиц размером менее 20 мкм, что косвенно подтверждает предположение о первичном разрушении крупных агломератов, образующихся при синтезе катализаторов из мелких частиц за счет малопрочных коагуляционных связей [10]. Полученные значения констант скорости разрушения различных фракций подтверждают, что пропиточный катализатор в 2–3 раза прочнее, чем ИМ-2201С.

Таким образом, фракционный состав «равновесного» катализатора определяется соотношением скоростей двух процессов: разрушением гранул катализаторов с образованием более мелких частиц и уносом частиц размером менее 20 мкм (они не задерживаются в системе дегидрирования). В зависимости от типа катализатора равенство скоростей этих процессов наступает при различ-

Таблица 5

Фракционный состав высокопрочного катализатора – исходного и после 24 ч истирания в лабораторных условиях

Размер, мкм	Количество, мас. %,	
	Исходный	После 24 ч истирания
Менее 20	0	0
20–40	18	21
40–70	53	46
70–100	18	11
Более 100	10	4

ном гранулометрическом составе. Зная скорости истирания по фракциям, можно подобрать такой фракционный состав высокопрочного катализатора, при котором образование мелких (менее 20 мкм) частиц компенсируется их образованием из более крупных частиц, благодаря чему содержание частиц размером 20–40 мкм поддерживается на уровне 20–30 мас. %.

Такой расчет был произведен путем решения системы уравнений для четырех изученных фракций с учетом того, что частицы фракции менее 20 мкм выносятся из системы и образуются из более крупных частиц всех четырех фракций (см. табл. 3). При этом за основу уравнений было взяты сохранение и убыль количества частиц определенного размера через 24 ч истирания в лабораторных условиях. Были учтены следующие допущения: содержание частиц более 100 мкм — не более 10 мас. % (необходимый технологический запас, обусловленный особенностями получения катализаторов), частицы менее 20 мкм должны отсутствовать в исходном катализаторе. Определенный таким образом фракционный состав исходного высокопрочного катализатора и полученного после 24 ч истирания в лабораторных условиях приведен в табл. 5. Из этих данных видно, что содержание частиц с размером 20–40 мкм стабилизируется на уровне 21 %.

Таким образом, для повышения выработки изобутилена и снижения его себестоимости, а также уменьшения выбросов вредной катализаторной пыли в окружающую среду рекомендуется наработка промышленных партий высокопрочного катализатора указанного фракционного состава с целью перехода промышленных установок дегидрирования изобутана к эксплуатации пропиточного катализатора КДИ без добавления ИМ-2201С.

Заключение

Установлено, что в промышленном процессе дегидрирования изопарафинов в кипящем слое переход от использования традиционного катализатора ИМ-2201С к смеси его с высокопрочным пропиточным катализатором КДИ сопровождается увеличением среднего размера частиц «равновесного» катализатора от 68 (для ИМ-2201С) до 74 мкм (для смеси) при нагрузке 30 т сырья /ч.

Показано, что абразивная активность катализаторов определяется при прочих равных условиях средним импульсом частиц. С увеличением скорости аэродисперсного потока внутри транспортных трубопроводов в два раза и среднего размера частиц на 18 % при промышленной эксплуатации износ транспортных трубопроводов увеличивается в 2,8 раза.

Для дальнейшей промышленной наработки рассчитан оптимальный фракционный состав высокопрочной каталитической системы, при котором абразивная активность не возрастает с течением времени, при этом обеспечивается снижение скорости подаваемого транспортного газа и сохранение количества частиц размером 20—40 мкм на уровне 20—30 мас. %.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Литература

1. Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Л.: Химия, 1986. 224 с.
2. Ламберов А.А., Егорова С.Р., Гильманов Х.Х., Нестеров О.Н., Гильмуллин Р.Р., Бекмухамедов Г.Э. // Катализ в промышленности. 2008. № 3. С. 31.
3. Котельников Г.Р., Патанов В.А., Шитиков И.А. Разработка катализатора дегидрирования парафиновых углеводородов на основе активного оксида алюминия. ЦНИИТЭнефтехим, 1983.
4. Kotelnikov G.R. // React. Kinet. Lett. 1995. Vol. 55, № 2. P. 537.
5. Пат. 2200143 РФ. Катализатор для дегидрирования углеводородов и способ его получения. Борисова Т.В., Качкин А.В., Макаренко М.Г., Мельникова О.М., Сотников В.В. Дата поступления заявки 28.09.2001. Оpubл. 10.03.2003.
6. Пат. 2148430 РФ. Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов и способ его получения. Борисова Т.В., Качкин А.В., Макаренко М.Г., Мельникова О.М., Сотников В.В. Дата поступления заявки 28.09.1999. Оpubл. 10.05.2000.
7. Пат. 2156233 РФ. Способ получения олефиновых углеводородов. Котельников Г.Р., Беспалов В.П., Титов В.И. Дата поступления заявки 04.08.1999. Оpubл. 20.09.2000.
8. Пахомов Н.А., Парахин О.А., Немыкина Е.И. Данилевич В.В., Чернов М.П., Печериченко В.А. // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 65.
9. Пат. 2325227 РФ. Способ получения катализатора дегидрирования парафиновых углеводородов. Палей Р.В., Трифонов С.В., Бусыгин В.М., Нестеров О.Н., Гильманов Х.Х., Бурганов Т.Г., Ламберов А.А., Зиятдинов А.Ш. Дата поступления заявки 15.03.2007. Оpubл. 27.05.2008.
10. Ильин В.М., Веклов В.А., Павлова И.Н., Касьянова Л.З., Баженов Ю.П., Сайфуллина А.А. // Катализ в промышленности. 2005. № 4. С. 47.
11. Егорова С.Р., Катаев А.Н., Бекмухамедов Г.Э., Ламберов А.А., Гильмуллин Р.Р., Хайдаров Р.А., Нестеров О.Н., Гильманов Х.Х. // Катализ в промышленности. 2009. № 4. С. 37.
12. Родованович М. Сжигание топлива в псевдоожиженном слое. М.: Энергоатомиздат, 1990. 246 с.