

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Кузбасский государственный технический университет  
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра технологии органических веществ и нефтехимии

Составители  
С. В. Пучков  
Ю. В. Непомнящих  
А. Л. Перкель

## **КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ И НЕФТЕХИМИИ**

### **Методические материалы**

Рекомендовано учебно-методической комиссией  
направления подготовки 18.04.01 Химическая технология  
в качестве электронного издания  
для использования в образовательном процессе

Кемерово 2019

Рецензент:

Воронина С. Г., доктор химических наук, профессор кафедры технологии органических веществ и нефтехимии

**Пучков Сергей Вениаминович**

**Юлия Викторовна Непомнящих**

**Александр Львович Перкель**

**Катализ в нефтепереработке и нефтехимии:** методические материалы [Электронный ресурс]: для обучающихся направления подготовки 18.04.01 Химическая технология всех форм обучения / сост. С. В. Пучков, Ю. В. Непомнящих, А. Л. Перкель – КузГТУ. – Электрон. издан. – Кемерово, 2019.

Методические материалы для лабораторных работ и самостоятельной работы содержат теоретические основы процессов риформинга и окисления углеводородов; практические указания к работе в программах, предназначенных для получения кинетических данных. Назначение методической разработки – помощь студентам в освоении общих подходов обработки кинетических данных.

© КузГТУ, 2019

© Пучков С. В., Непомнящих Ю. В.,  
Перкель А. Л., составление, 2019

## **1. КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ И НЕФТЕХИМИИ**

Как известно, катализ – это одна из наиболее динамично и стремительно развивающихся областей науки. Непрерывно разрабатываются новые и совершенствуются существующие каталитические системы, предлагаются новые каталитические процессы, меняется их аппаратное оформление, совершенствуются и появляются новые физико-химические методы исследования катализаторов.

Значение катализаторов и каталитических процессов в нефтепереработке и нефтехимии невозможно переоценить. Ведь именно они являются базой технического прогресса в важнейших областях обеспечения потребностей современного человеческого общества. Нефть различных месторождений содержит обычно лишь от 5 до 20% легкокипящих фракций, которые соответствуют бензину. Потребность же в бензине при современном развитии автомобильного и авиатранспорта огромна. При этом моторные топлива, полученные непосредственно из нефти, обычно низкого качества. Применение же каталитического крекинга и риформинга в сочетании с другими современными методами переработки позволяет повысить выход высокоактивных бензинов до 75% от веса нефти. Моторные топлива получают также при каталитическом гидрировании каменного угля с применением металлических катализаторов.

Большинство химических процессов, задействованных на предприятиях нефтехимического и нефтеперерабатывающего комплекса, являются каталитическими. Катализаторы нефтепереработки ускоряют каталитический крекинг, гидрообессеривание, гидрокрекинг, гидродеароматизацию, риформинг и другие процессы.

## **2. ПРОЦЕССЫ РИФОРМИНГА**

Каталитический риформинг, один из важнейших процессов современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, широко используется для повышения детонационной стойкости бензинов и производства ароматических угле-

водородов, главным образом бензола, толуола и ксилолов. Важную роль играет каталитический риформинг и в обеспечении водородом процессов гидроочистки нефтяных продуктов.

Технологические схемы процесса каталитического риформинга весьма разнообразны, что зависит от типа катализатора, условий процесса и состава сырья.

Каталитический риформинг – сложный химический процесс, включающий разнообразные реакции, которые позволяют коренным образом преобразовать углеводородный состав бензиновых фракций и тем самым значительно улучшить их антидетонационные свойства.

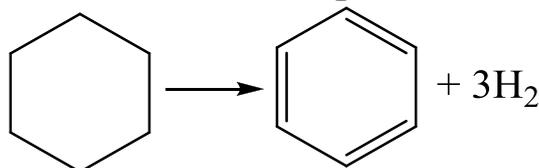
## 2.1. ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ

Бензиновые фракции разных сортов нефти отличаются по содержанию нормальных и разветвленных парафинов, пяти- и шестичленных нафтенов, а также ароматических углеводородов. Однако распределение углеводородов в каждой из этих групп в достаточной мере постоянно.

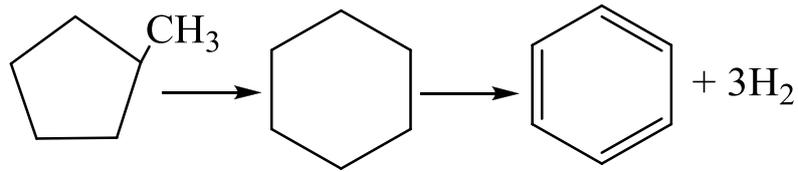
Как правило, среди парафинов значительно преобладают углеводороды нормального строения и монометилзамещенные структуры. Относительное содержание более разветвленных изопарафинов невелико. Нафтены представлены преимущественно гомологами циклопентана и циклогексана с одной или несколькими замещающими алкильными группами. Такой состав, при содержании 50–70% парафинов и 5–15% ароматических углеводородов в бензинах, обуславливает их низкую детонационную стойкость. Октановые числа бензиновых фракций, подвергаемых каталитическому риформингу, обычно не превышают 50.

Основой процесса служат три типа реакций. Первый тип – реакции, приводящие к образованию ароматических углеводородов. Наиболее важными из них являются:

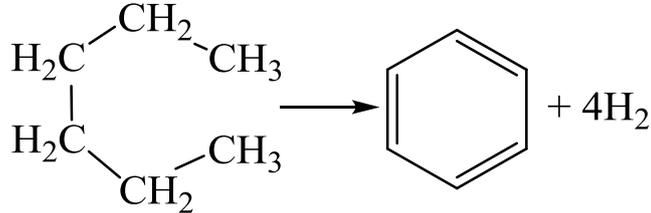
- дегидрирование шестичленных нафтенов



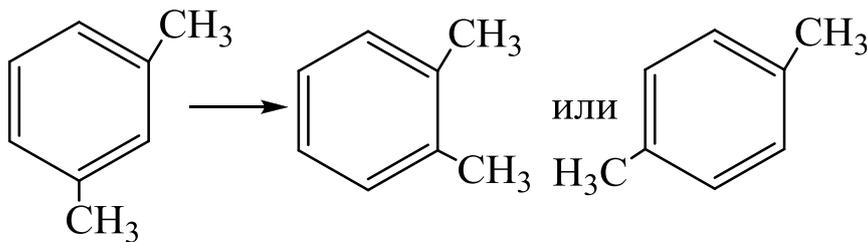
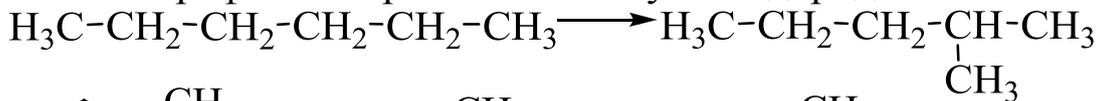
- дегидроизомеризация пятичленных нафтенов



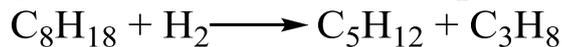
- ароматизация парафинов



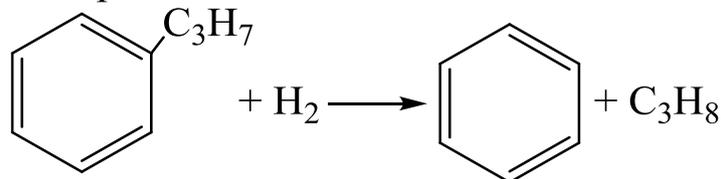
Вторым типом реакций, характерных для каталитического риформинга, является изомеризация углеводородов. Наряду с пятичленными и шестичленными нафтенами, изомеризации подвергаются парафины и ароматические углеводороды:



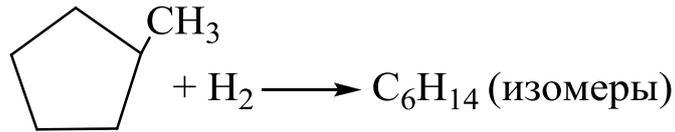
Существенную роль в процессе играют также реакции третьего типа – реакции гидрокрекинга. Гидрокрекинг парафинов, содержащихся в бензиновых фракциях, сопровождается газообразованием, что ухудшает селективность процесса:



С другой стороны, аналогичная реакция гидродеалкилирования алкилбензолов позволяет увеличить выход низкомолекулярных гомологов бензола, которые представляют наибольший практический интерес:



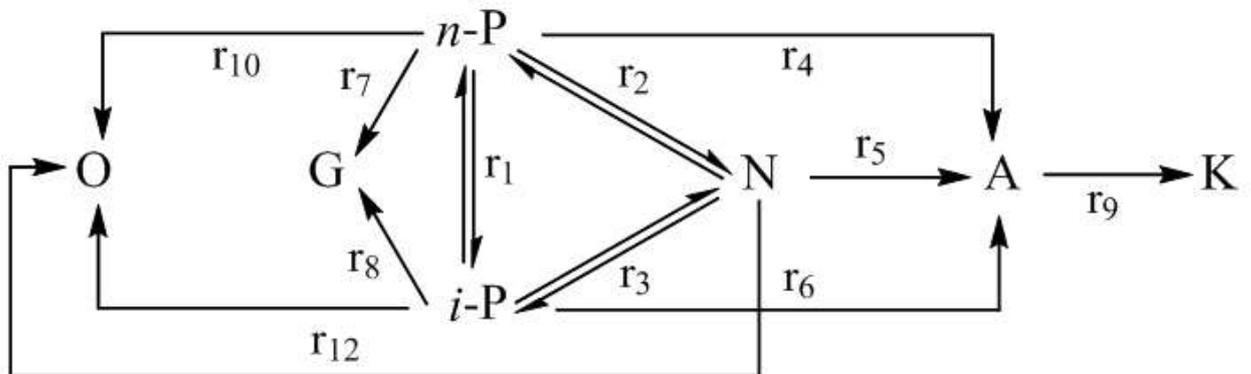
Протекают также реакции, приводящие к раскрытию циклопентанового кольца и к превращению пятичленных нафтенов в парафины:



Углеводородный состав прямогонных бензинов достаточно сложен, а взаимные превращения компонентов исходного бензина представляют собой систему последовательно-параллельных реакций, включающую обратимые стадии [1–10]. Это обстоятельство не позволяет простыми аналитическими методами рассчитать состав конечных продуктов процесса, необходимый для проектирования технологического процесса, используя только лишь стехиометрию стадий и исходный состав сырья.

## 2.2. КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

Существует большое количество литературных данных о кинетике, химизме и механизме реакций протекающих при каталитическом риформинге. Ниже представлена схема, наиболее полно учитывающая превращения компонентов бензина в процессе риформинга:



*n*-P – *n*-парафины; *i*-P – изопарафины; G – газ; N – нафтены;

A – ароматические углеводороды; K – кокс; O – олефины

Уравнения скоростей соответствующих реакций имеют вид:

$$\begin{aligned}
 r_1 &= k_1 Y_{nP} \varphi_1; & r_2 &= k_2 Y_{nP} \varphi_2; & r_3 &= k_3 Y_{iP} \varphi_3; & r_4 &= k_4 Y_{nP} / D; & r_5 &= k_5 Y_N / D; \\
 r_6 &= k_6 Y_{iP} / D; & r_7 &= k_7 Y_{nP}; & r_8 &= k_8 Y_{iP}; & r_9 &= k_9 Y_A / (1 + b P_{H_2}); \\
 r_{10} &= k_{10} Y_{nP} / (1 + b P_{H_2}); & r_{11} &= k_{11} Y_{iP} / (1 + b P_{H_2}); & r_{12} &= k_{12} Y_N / (1 + b P_{H_2}); \\
 D &= 1 + b Y_A; & \varphi_1 &= 1 - Y_{iP} / Y_{nP} K_{P1}; \\
 \varphi_2 &= 1 - Y_N P_{H_2} / Y_{nP} K_{P2}; & \varphi_3 &= 1 - Y_N P_{H_2} / Y_{iP} K_{P3}; \\
 \ln K_{P1} &= -0.57 + 1250/T; & \ln K_{P2} &= 9.3 + 8900/T; \\
 \ln K_{P3} &= 8.8 + 8600/T,
 \end{aligned}$$

где  $\varphi_i$  – параметры обратимости,  $K_{P_i}$  – константы равновесия,  $P_{H_2}$  – давление водорода, МПа,  $Y_i$  – мольная доля компонента в смеси.

### 2.3. ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

При каталитическом риформинге используют бифункциональные катализаторы. Из них наибольшее значение приобрели платина на высокопористом оксиде алюминия (платформинг) и в последнее время платинорениевый катализатор на носителе кислотного типа (рениформинг). Оба процесса осуществляют при 470–540 °С под давлением в присутствии водорода.

Благодаря давлению водорода катализатор риформинга, может работать длительное время без значительного закоксовывания и дезактивирования. При давлении 3,5–5,0 МПа, когда отложение кокса практически исключается, регенерацию катализатора вообще не проводят (безрегенерационный процесс), а после 1–2 лет службы из отработанного катализатора извлекают платину, используя ее для приготовления другого контакта. Недостатком этой системы является невысокая степень ароматизации сырья. В схеме с регенерацией катализатора (ультраформинг) давление водорода более низкое (1,5–2,0 МПа) и через каждые 5–7 суток с катализатора выжигают кокс.

При рениформинге катализатор более стабилен, способен работать при более низком давлении (1 МПа) и высоких нагрузках, обеспечивая повышенную степень ароматизации сырья. При этом в ароматические углеводороды превращается свыше 90% нафтенов и примерно 50% парафинов.

Катализатор риформинга чувствителен к отравлению соединениями серы, причем чувствительность тем больше, чем ниже давление водорода. Поэтому бензин или другую узкую прямогонную фракцию сернистой нефти предварительно очищают от сернистых соединений, обычно гидрированием на катализаторах, стойких к сере. Устранить этот недостаток позволяет применение алюмомолибденового катализатора, менее активного, чем платиновый, но не требующего очистки сырья от серы. Такой процесс получил название – гидроформинг.

В настоящее время широко известны процессы безводородной переработки низкооктановых бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах. Цеоформинг основан на применении катализатора кислотного действия, приготовленного на основе синтетического высококремнеземного цеолита. Достоинством такого катализатора является его стойкость к сернистым соединениям, кроме того продукт в бензины цеоформинга не нужно добавлять противокислители и стабилизаторы, так как содержанием непредельных углеводородов в продукте крайне низкое. Также необходимо отметить меньшую взрыво- и пожароопасность процесса из-за отсутствия водорода.

### **3. ВЫПОЛНЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ №1**

Задачей студента при выполнении лабораторной работы является исследование влияния на процесс риформинга таких факторов, как температура процесса, время контакта, давление водорода, исходный состав нефтяной фракции, а также выбор их оптимальных значений. Задача выполняется путём изменения одного из параметров при фиксированном значении других.

Лабораторная работа состоит из двух этапов:

1. Получение кинетических данных на основе моделирования процесса риформинга нефтяных фракций.
2. Обработка полученных результатов.

#### **3.1. ПОЛУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ**

Перед выполнением лабораторной работы необходимо получить у преподавателя исходные данные:

- Интервал изменения температуры процесса (470–540) °С, шаг изменения температуры (5–10) °С;
- Интервал изменения времени контакта  $\tau$  (0–7) г·ч/моль, шаг изменения времени контакта (0,1–1) г·ч/моль;
- Интервал изменения давления водорода (0–5) МПа, шаг изменения давления водорода (0,1–1) МПа;
- Исходный усредненный состав нефтяной фракции;
-

Компоненты	Содержание, % мольн.
Парафины	30,0 ± 5
Изопарафины	32,7 ± 6
Нафтены	26,7 ± 4
Ароматические углеводороды	10,6 ± 3

По заданию преподавателя студентом могут быть исследованы любые области рекомендованных интервалов изменения температуры процесса, времени контакта, давления водорода, исходного состава нефтяной фракции.

Для запуска виртуальной лабораторной работы необходимо щелкнуть два раза левой кнопкой мыши на ярлыке (рис. 3.1), который находится на рабочем столе,



Riforming

Рис. 3.1

после чего открывается главное окно программы (рис. 3.2).

Рис. 3.2

В главном окне лабораторной работы необходимо заполнить поля (3) – **Температура реакции** (°C), (4) – **Время контакта** (г·ч/моль), (5) – **Давление водорода** (МПа), а также поля (6–9) – **Начальные концентрации** (мольн. доли).

Для начала расчёта один раз щёлкните левой кнопкой мыши на кнопке (10) – **Старт**. Регистрация результатов эксперимента (время контакта, концентрации компонентов реакционных газов на выходе из реактора) производится автоматически в таблице данных (рис. 3.3). Очистка всех полей и сброс результатов эксперимента при необходимости производится при нажатии кнопки (11) – **Сброс**.

### 3.1.1. Вывод результатов

Для вывода таблицы данных выберите команду **Меню ► Таблица данных**, при этом результаты экспериментов будут выведены в виде таблицы (рис. 3.3).

Время, ч	Парафины	Изопарафины	Газ	Нафтыны	Ароматика	Кокс	Олефины
0,00000	0,30000	0,32700	0,00000	0,26700	0,10600	0,00000	0,00000
0,01167	0,29280	0,32690	0,00799	0,26320	0,10850	0,00032	0,00019
0,02333	0,28600	0,32660	0,01585	0,25960	0,11100	0,00066	0,00037
0,03500	0,27930	0,32610	0,02357	0,25600	0,11350	0,00099	0,00055
0,04667	0,27290	0,32550	0,03118	0,25250	0,11590	0,00133	0,00072
0,05833	0,26670	0,32470	0,03866	0,24910	0,11820	0,00168	0,00090
0,07000	0,26080	0,32390	0,04603	0,24570	0,12050	0,00204	0,00107
0,08167	0,25500	0,32290	0,05327	0,24250	0,12270	0,00240	0,00123
0,09333	0,24950	0,32180	0,06040	0,23930	0,12490	0,00276	0,00140
0,10500	0,24410	0,32060	0,06742	0,23620	0,12700	0,00313	0,00156
0,11670	0,23900	0,31930	0,07433	0,23310	0,12910	0,00350	0,00172
0,12830	0,23400	0,31790	0,08113	0,23010	0,13110	0,00388	0,00188
0,14000	0,22910	0,31650	0,08783	0,22720	0,13310	0,00426	0,00203
0,15170	0,22450	0,31490	0,09442	0,22430	0,13500	0,00465	0,00218
0,16330	0,22000	0,31330	0,10090	0,22150	0,13690	0,00504	0,00233
0,17500	0,21560	0,31170	0,10730	0,21870	0,13880	0,00544	0,00248
0,18670	0,21140	0,30990	0,11360	0,21600	0,14060	0,00584	0,00263

Рис. 3.3

Для вывода графиков выберите команду **Меню ► Графики**, при этом результаты экспериментов будут выведены в графическом виде (рис. 3.4).

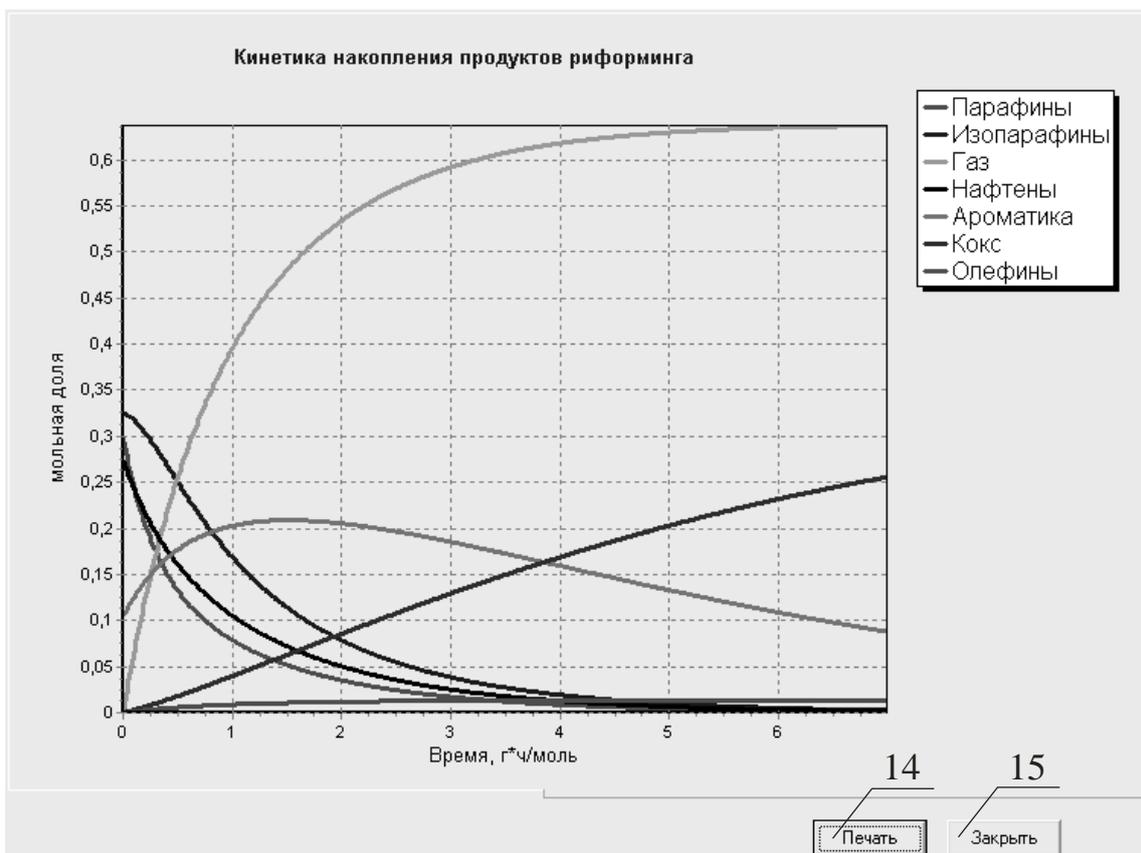


Рис. 3.4

### 3.1.2. Печать отчёта по лабораторной работе

Перед выводом отчёта по лабораторной работе на печать необходимо заполнить форму сведений о студентах выполняющих работу, для формирования титульного листа.

Выбрать команду **Меню ► Заполнение формы**. На экран будет выведено окно формы (рис. 3.5). В поле (34) – **Количество студентов** нужно задать количество студентов в подгруппе выполняющей лабораторную работу, в поле (36) – **Группа** ввести индекс группы, в поле (35) – **ФИО студента** последовательно введите фамилии студентов подгруппы с инициалами, после каждой фамилии нажимая кнопку (37) – **Добавить**, при этом в поле (38) – **Список студентов** будут отображаться введённые фамилии студентов. В поле (39) – **ФИО преподавателя** введите фамилию и инициалы преподавателя. После заполнения формы нажмите кнопку (40) – **ОК**.

Если произошла ошибка при заполнении формы нажмите кнопку (41) – **Отмена** и заполните форму заново. Сведения мож-

но изменить и после нажатия кнопки (40) – **ОК**, заново заполнив форму.

Рис. 3.5

После заполнения формы, для печати отчета, выберите команду **Меню ► Печать отчёта**, после чего откроется документ Microsoft Excel. **Лист1** – титульный лист лабораторной работы, **Лист2** – таблица данных, **Лист3** – таблица констант, **Лист4** – содержит схему протекания процесса получения ацетилен окислительным пиролизом метана и соответствующие уравнения скоростей брутто-реакций. Проведите печать указанных документов средствами Microsoft Excel. Закройте приложение Microsoft Excel, сохранив документ при необходимости.

## 3.2. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

### 3.2.1. Изучение влияния параметров процесса на состав продуктов риформинга нефтяной фракции

Влияние времени контакта на состав продуктов риформинга изучают при постоянных температуре и заданном начальном составе сырья. Устанавливают, при каком времени контакта достигается максимальный выход ароматических углеводородов.

Влияние температуры на состав продуктов риформинга изучают при постоянных времени контакта и заданном начальном

составе сырья. Исследование проводят при 5–10 различных температурах. Строят график зависимости максимального выхода ароматических углеводородов от температуры. Определяют оптимальную температуру процесса.

Влияние состава сырья на состав продуктов риформинга изучают при постоянных температуре и времени контакта. Исследование проводят при 5–10 различных составах нефтяной фракции. Делают вывод, при каком исходном составе достигается максимальный выход ароматических углеводородов.

Влияние давления водорода на состав продуктов риформинга изучают при постоянных температуре, заданном начальном составе сырья и времени контакта. Строят график зависимости максимального выхода ароматических углеводородов от давления водорода.

### **3.2.2. Изучение влияния параметров процесса на состав продуктов риформинга парафинов**

С применением моделирования возможно теоретически изучать не только риформинг нефтяной фракции представляющую сложную смесь углеводородов, но и риформинг различных её компонентов: n-парафинов, изопарафинов, нафтенов.

При этом возможно изучить не только влияние на процесс параметров перечисленных в разделе 3.2.1, но и влияние степени превращения на селективность и выход по любому продукту риформинга. Для этого в полях 6–9 рис. 3.2 мольную долю выбранного исходного компонента приравниваем единице, а остальные три поля обнуляем.

Степень превращения исходного углеводорода рассчитывают по формуле

$$X_A = \frac{x_{A,0} - x_A}{x_{A,0}}, \quad (3.1)$$

где  $x_{A,0}$ ,  $x_A$  – начальная и текущая мольные доли исходного углеводорода соответственно.

Для одного или нескольких продуктов рассчитывают значения интегральной селективности в каждой точке по формуле

$$\Phi_i = \frac{v_A x_i}{x_{A,0} X_A}, \quad (3.2)$$

где  $x_i$  – текущая мольная доля продукта,  $v_A$ ,  $v_i$  – стехиометрические коэффициенты исходного вещества и продукта соответственно.

Затем рассчитывают выход по одному или нескольким продуктам:

$$y_i = X_A \Phi_i, \quad (3.3)$$

Результаты расчётов сводят в таблицу (например, табл. 3.1).

Таблица 3.1

Зависимость селективности и выхода по ароматическим углеводородам от степени превращения в процессе риформинга н-парафинов при температуре 530 °С, давлении водорода 0 МПа и начальной мольной доле н-парафинов 1

$X_A$	$\Phi_i$	$y_i$
0	0	0
0,265	0,055	0,015
0,446	0,072	0,032
0,657	0,104	0,068
0,799	0,144	0,115
0,902	0,186	0,168
0,954	0,194	0,185
0,970	0,186	0,180
0,998	0,096	0,096
1,0	0	0

По данным табл. 3.1 строят графики зависимости селективности и выхода от степени превращения (например, рис. 3.6 и рис. 3.7 соответственно).

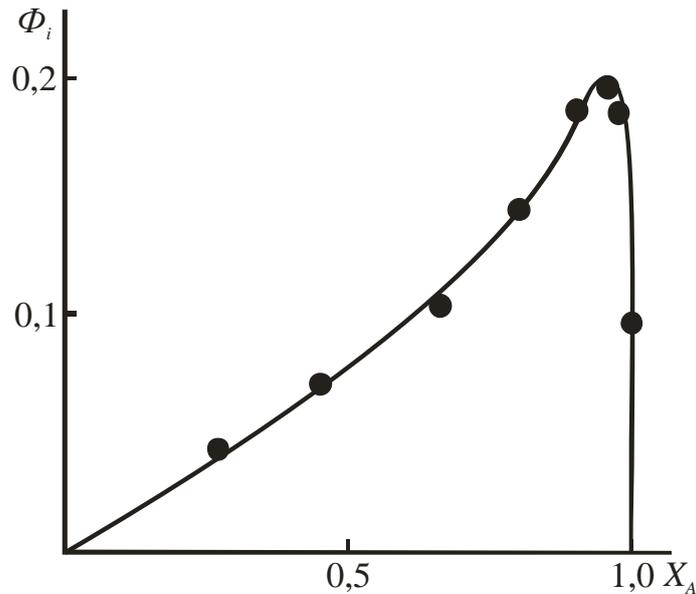


Рис. 3.6. Зависимость селективности по ароматическим углеводородам от степени превращения н-парафинов в процессе риформинга при температуре 530 °С

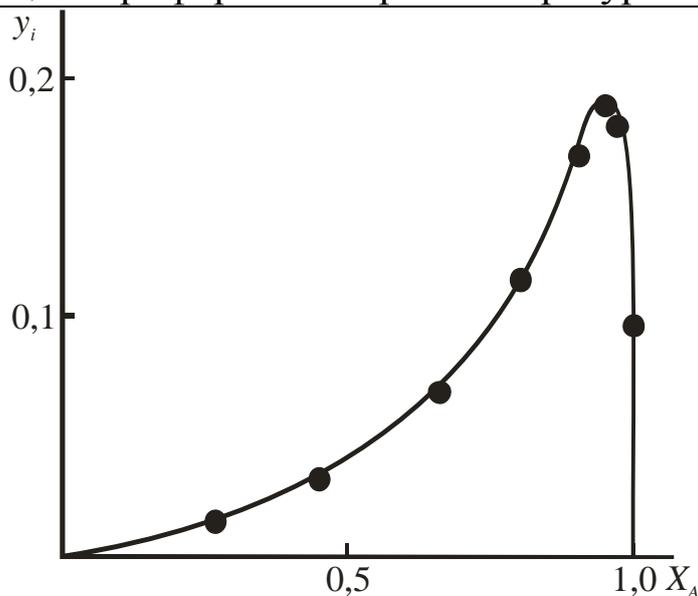


Рис. 3.7. Зависимость выхода по ароматическим углеводородам от степени превращения н-парафинов в процессе риформинга при температуре 530 °С

Делают выводы о характере влияния степени превращения на селективность и выход продуктов риформинга.

Изучение влияния температуры (давления водорода) на селективность и выход продуктов риформинга проводят при различных температурах (давлениях водорода) по заданию преподавателя. Для каждого значения температуры (давления водорода)

да) строят графики зависимости селективности и выхода от степени превращения (допускается построение нескольких кривых на одном графике).

Делают вывод о характере влияния температуры (давления водорода) на селективность и выход продуктов риформинга в заданных условиях.

#### **4. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ**

При каталитическом риформинге применяются нефтяные фракции, которые являются токсичными, легковоспламеняющимися жидкостями и образуют взрывоопасные смеси с воздухом. Температура вспышки паров различных фракций колеблется в пределах от 58 до 230 °С, температура самовоспламенения от 270 до 530 °С. Область воспламенения углеводородных паров в смеси с воздухом от 1 до 8% об. Предельно допустимая концентрация углеводородных паров в воздухе рабочей зоны производственных помещений 300 мг/м<sup>3</sup>. Среднесуточная ПДК паров бензина в атмосферном воздухе населенных пунктов 1,5 мг/м<sup>3</sup>, максимальная разовая 5 мг/м<sup>3</sup>.

Использование аппаратуры с большим объёмом, работающей в условиях повышенных температур (до 500–550 °С) с взрывоопасной рабочей средой создаёт повышенную взрыво- и пожароопасность.

Получаемые продукты токсичны, и их попадание в организм может привести к отравлению обслуживающего персонала.

Водород бесцветный газ без вкуса и запаха. Горит бледно-голубым пламенем. Токсическими свойствами не обладает, но при больших концентрациях может вызвать удушье из-за недостатка кислорода. Водородо-воздушные и водородо-кислородные смеси взрывоопасны. Водородо-кислородная смесь в объемном соотношении 2 : 1 называется гремучим газом.

## 5. ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА

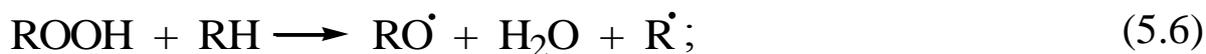
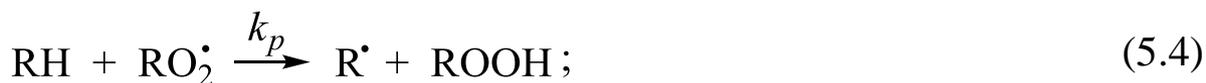
В промышленности органического синтеза широко применяют жидкофазное окисление углеводородов воздухом, катализируемое растворенными солями металлов переменной валентности. К числу таких технологических процессов относится и жидкофазное окисление циклогексана с получением циклогексанола, циклогексанона и адипиновой кислоты.

В производственных условиях процесс окисления циклогексана проводится под давлением 1,5–2,0 МПа и при температуре 150–160 °С. Это затрудняет его реализацию в лабораторных условиях и возникает опасность образования взрывоопасных смесей.

Компьютерное моделирование каталитических жидкофазных процессов окисления циклогексана на основе хорошо известных кинетических закономерностей [1] позволяет получить данные для кинетических и технологических расчётов в учебных целях, без физической реализации процесса.

### 5.1. Общие сведения о механизме и кинетике автоокисления органических соединений

Реакции жидкофазного окисления органических соединений кислородом протекают по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением цепей:



Типичная зависимость суммарного накопления продуктов реакций автоокисления от времени имеет вид (рис. 5.1):

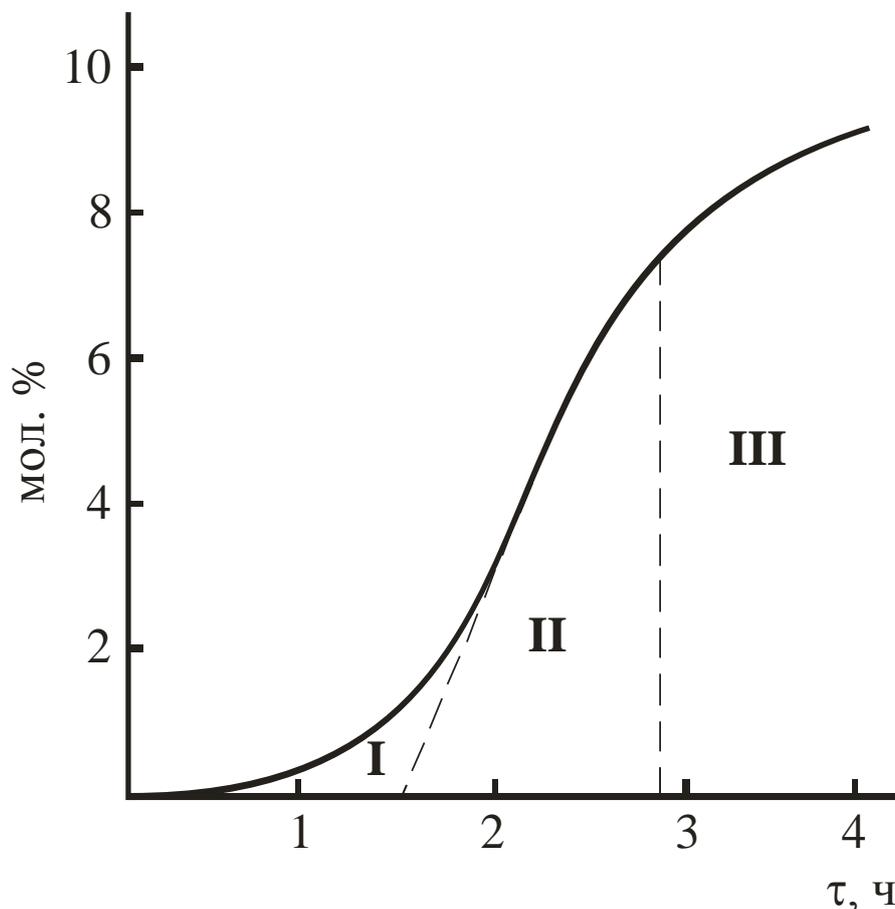


Рис. 5.1. Зависимость суммарной концентрации продуктов автоокисления органических соединений от времени реакции

В начальный период окисления образование свободных радикалов  $R^\bullet$  в системе происходит за счет реакции инициирования, или зарождения цепей (5.1) и (5.2) (участок **I** на рис. 5.1). В развившемся процессе окисления вклад реакций (5.1) и (5.2) в инициирование уменьшается, и основную роль начинают играть реакции вырожденного разветвления – распада на радикалы первичных молекулярных продуктов окисления – гидропероксидов (5.5). Это приводит к увеличению скорости образования радикалов в системе и автоускорению процесса окисления (участок **II** на рис. 5.1). На глубоких стадиях наблюдается снижение скорости окисления обусловленное либо расходом субстрата, либо автоингибированием процесса продуктами окисления (участок **III** на рис. 5.1).

Скорость автоокисления органических соединений на неглубоких стадиях превращения субстрата в условиях избытка кислорода описывается кинетическим уравнением:

$$w = \frac{k_p}{\sqrt{2k_t}} [RH] \sqrt{w_0 + w_{в.р.}}, \quad (5.9)$$

где  $k_p$ ,  $k_t$  – константы скоростей реакций (5.4) и (5.8) соответственно, л·(моль·с)<sup>-1</sup>;  $[RH]$  – концентрация субстрата, моль·л<sup>-1</sup>;  $w_0$  – скорость образования свободных радикалов по реакциям зарождения цепей (5.1) и (5.2), моль·(л·с)<sup>-1</sup>;  $w_{в.р.}$  – скорость образования свободных радикалов по реакциям вырожденного разветвления (5.5–5.7), моль·(л·с)<sup>-1</sup>.

Из уравнения (5.9) следует что, скорость окисления прямо пропорциональна концентрации окисляющегося органического соединения и корню квадратному из скорости образования радикалов в системе (скорости инициирования  $w_i = w_0 + w_{в.р.}$ ).

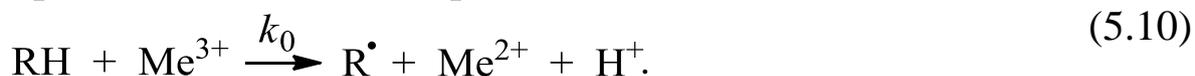
Различные органические вещества обладают разной способностью к окислению, что количественно определяется значением параметра окисляемости ( $k_p / \sqrt{2k_t}$ ). Величина параметра окисляемости имеет важное технологическое значение при организации процессов окисления, прогнозирования сроков хранения и транспортировки органических веществ.

## 5.2. Каталитическое окисление

Для интенсификации процессов окисления и повышения их селективности используют катализаторы. Чаще всего в качестве катализаторов процессов окисления используют соли металлов переменной валентности (нафтенаты, стеараты, олеаты, ацетилацетонаты Cr, Co, Fe, Mn, Ni).

Катализаторы выполняют три основных функции:

1. Иницирующая. Взаимодействие ионов металлов в высшем валентном состоянии с субстратом приводит к образованию свободных радикалов.

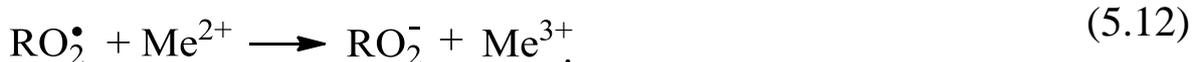


2. Регулирующая. Гомолитический распад вторичных гидропероксидов (реакция (5.11)), как правило, приводит к спиртам, а негомолитический к кетонам.



Например, в присутствии солей кобальта преобладает направление реакции, приводящее к спирту. В присутствии солей хрома гидропероксиды распадаются, в основном, нерадикальным путем с преимущественным образованием кетонов.

3. Ингибирующая. Ионы металлов в низшем валентном состоянии способны восстанавливать пероксильные радикалы до анионов и тем самым обрывать цепи (реакция (5.12)).



### 5.3. Селективность процесса окисления циклогексана

Окисление циклогексана – сложный процесс, целевыми продуктами которого являются циклогексанол и циклогексанон. Основные побочные продукты (карбоновые кислоты и их циклогексильные эфиры) образуются уже на небольших глубинах превращения и служат причиной снижения селективности процесса.

Последовательность образования основных типов продуктов окисления циклогексана представлена на схеме:

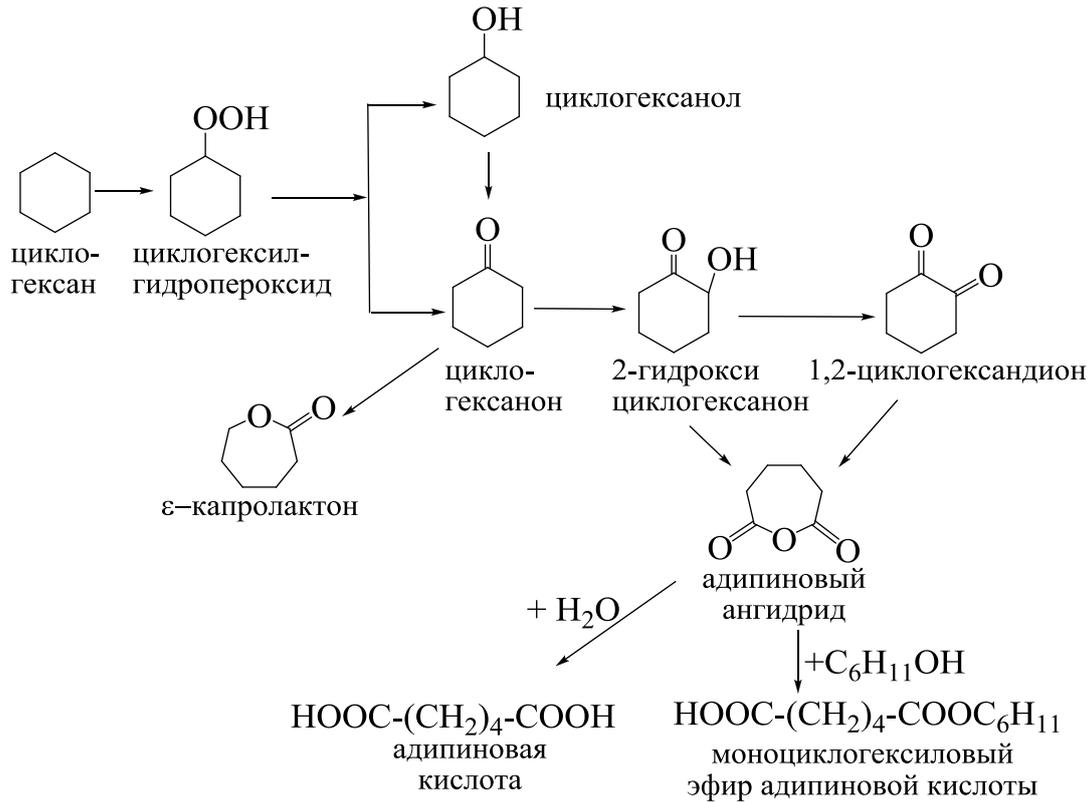


Рис. 5.2. Схема образования основных типов продуктов окисления циклогексана

Зависимость селективности промышленного процесса окисления циклогексана от степени превращения имеет вид (рис. 5.3):

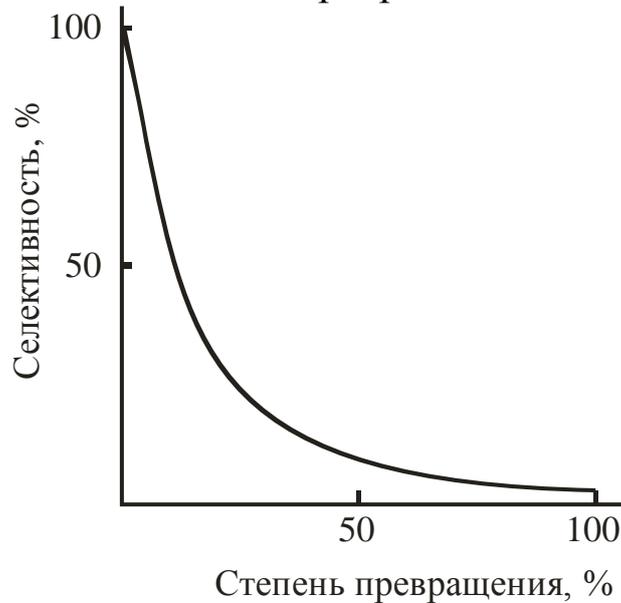
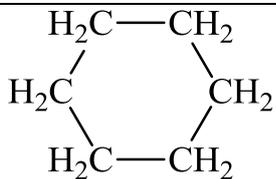
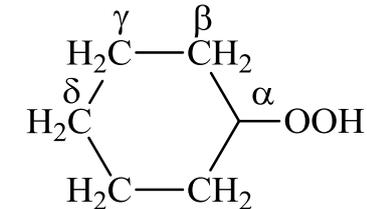
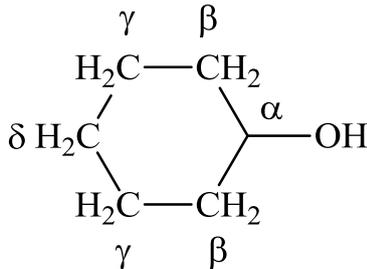
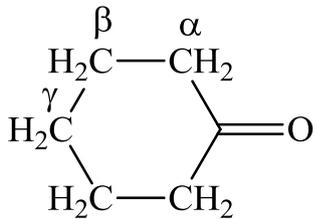


Рис. 5.3. Зависимость селективности от степени превращения в процессе жидкофазного окисления циклогексана

Причиной столь резкого снижения селективности с ростом степени превращения является то, что основные целевые продукты – циклогексанол и циклогексанон окисляются легче, чем циклогексан и способны вступать в радикально-цепной процесс.

Относительная реакционная способность циклогексана и основных продуктов его окисления приведена в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Формула	Относительная реакционная способность всех СН-связей молекулы	Относительная реакционная способность СН-связей, окисление по которым приводит к снижению селективности
	Для всей молекулы: $1 \times 12 = 12$	0
	$\alpha = 40,$ $\beta = 0,068,$ $\gamma = 0,087,$ $\delta = 1,05$ Для всей молекулы: $40 \times 1 + 0,068 \times 4 +$ $0,087 \times 4 + 1,05 \times 2 = 42,72$	$\beta = 0,068,$ $\gamma = 0,087,$ $\delta = 1,05$ Для молекулы: $0,068 \times 4 + 0,087 \times 4 +$ $1,05 \times 2 = 2,72$
	$\alpha = 110,5,$ $\beta = 0,068,$ $\gamma = 0,087,$ $\delta = 1,05$ Для всей молекулы: $110,5 \times 1 + 0,068 \times 4 +$ $0,087 \times 4 + 1,05 \times 2 = 113,22$	$\beta = 0,068,$ $\gamma = 0,087,$ $\delta = 1,05$ Для молекулы: $0,068 \times 4 + 0,087 \times 4 +$ $1,05 \times 2 = 2,72$
	$\alpha = 15-20,$ $\beta = 0,068,$ $\gamma = 0,087$ Для всей молекулы: $20 \times 4 + 0,068 \times 4 +$ $0,087 \times 2 = 80,446$	$\alpha = 15-20,$ $\beta = 0,068,$ $\gamma = 0,087$ Для молекулы: $20 \times 4 + 0,068 \times 4 +$ $0,087 \times 2 = 80,446$

Из табл. 5.1 видно, что к наибольшей потере селективности приводит реакция окисления циклогексанона, и в существенно меньшей степени циклогексанола и циклогексилгидропероксида.

При этом скорость образования побочных продуктов зависит как от относительной реакционной способности указанных выше соединений, так и от их концентрации в реакционной среде. Данные табл. 5.1 объясняют, почему в промышленном процессе окисления циклогексана для поддержания селективности на уровне 80–90% приходится снижать степень превращения до 4,0–4,5%. Это приводит к неоправданно большим энергетическим затратам на выделение основных продуктов и рециркуляцию непревращенного циклогексана.

Соотношение скоростей реакций образования спирта и кетона можно регулировать, используя различные катализаторы. Так например, в присутствии  $\text{Co}^{2+}$  скорость образования спирта в 1,5–2,5 раза выше скорости образования кетона, а при использовании  $\text{Cr}^{2+}$  это соотношение снижается до 0,5–0,7. Из табл. 5.1 также видно, что несмотря на большую потребительскую ценность циклогексанона, чем циклогексанола, проведение процесса с преимущественным образованием кетона потребует ещё большего снижения конверсии циклогексана. В противном случае селективность процесса будет снижаться.

Таким образом, основной задачей оптимизации процесса окисления циклогексана является выбор оптимального катализатора способствующего увеличению селективности при более высоких степенях превращения.

## **6. ВЫПОЛНЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ №2**

Задачей студента при выполнении лабораторной работы является исследование влияния на процесс окисления циклогексана таких факторов как тип катализатора и температура, а также выбор оптимальных условий. Задача выполняется путём изменения одного из параметров при фиксированном значении другого.

Лабораторная работа состоит из двух этапов:

1. Получение кинетических данных на основе моделирования процесса окисления циклогексана.
2. Обработка полученных результатов.

## 6.1. ПОЛУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Перед выполнением лабораторной работы необходимо получить у преподавателя исходные данные:

- Интервал изменения температуры процесса (120–160) °С, шаг изменения температуры (5–20) °С;
- Время процесса (0–10) часов;
- Концентрация иона металла (0,0001–0,1) моль/л, шаг изменения концентрации (0,0001–0,01) моль/л;
- Тип катализатора: нафтенаты Cr, Co, Fe, Mn, Ni, K или без катализатора.

По заданию преподавателя студентом могут быть исследованы любые области рекомендованных интервалов изменения температуры, времени реакции, концентрации катализатора и любой набор катализаторов.

Для запуска виртуальной лабораторной работы необходимо щелкнуть два раза левой кнопкой мыши на ярлыке (рис. 6.1), который находится на рабочем столе. После чего открывается главное окно программы (рис. 6.2).



Рис. 6.1

В главном окне лабораторной работы необходимо заполнить поля (5) – **Температура реакции** (°С), (6) – **Время реакции** (ч), (7) – **Тип катализатора** и (8) – **Концентрация катализатора** (моль/л).

Изменение параметров производится вручную. Для начала расчёта один раз щёлкните левой кнопкой мыши на кнопке (2) – **Пуск**.

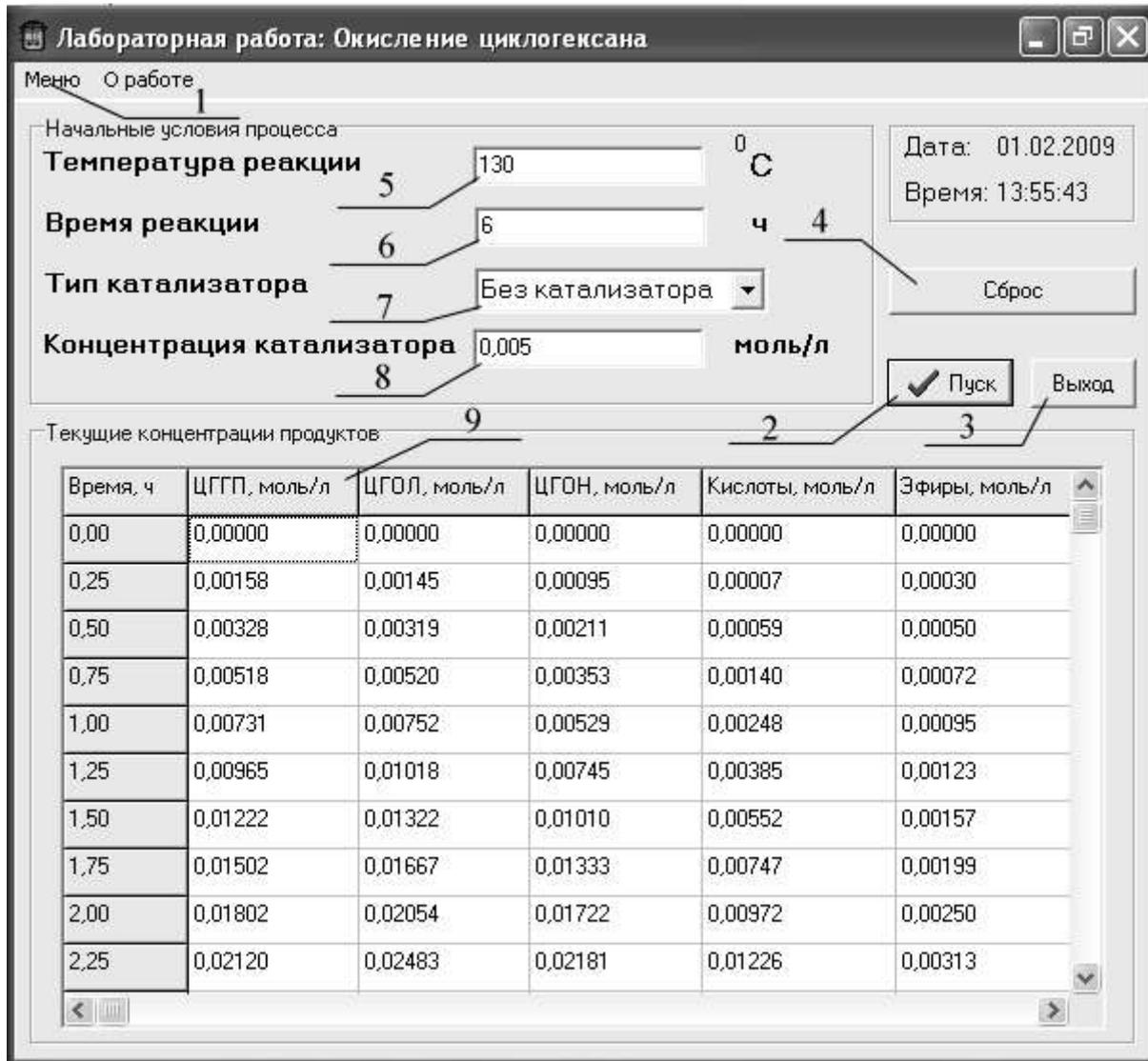


Рис. 6.2

После чего происходит заполнение таблицы данных (9) – **Текущие концентрации продуктов**, в которой отображаются время реакции и соответствующие ему текущие концентрации продуктов окисления циклогексана в реакционной смеси. Очистка всех полей и сброс результатов эксперимента (табличных данных) при необходимости производится нажатием кнопки (4) – **Сброс**.

### 6.1.1. Вывод результатов

Для вывода кинетических кривых расходования субстрата и накопления продуктов реакции выберите команду (1) – **Меню ► График**, при этом значения текущих концентраций субстрата и

продуктов реакции будут выведены в графическом виде (рис. 6.3).

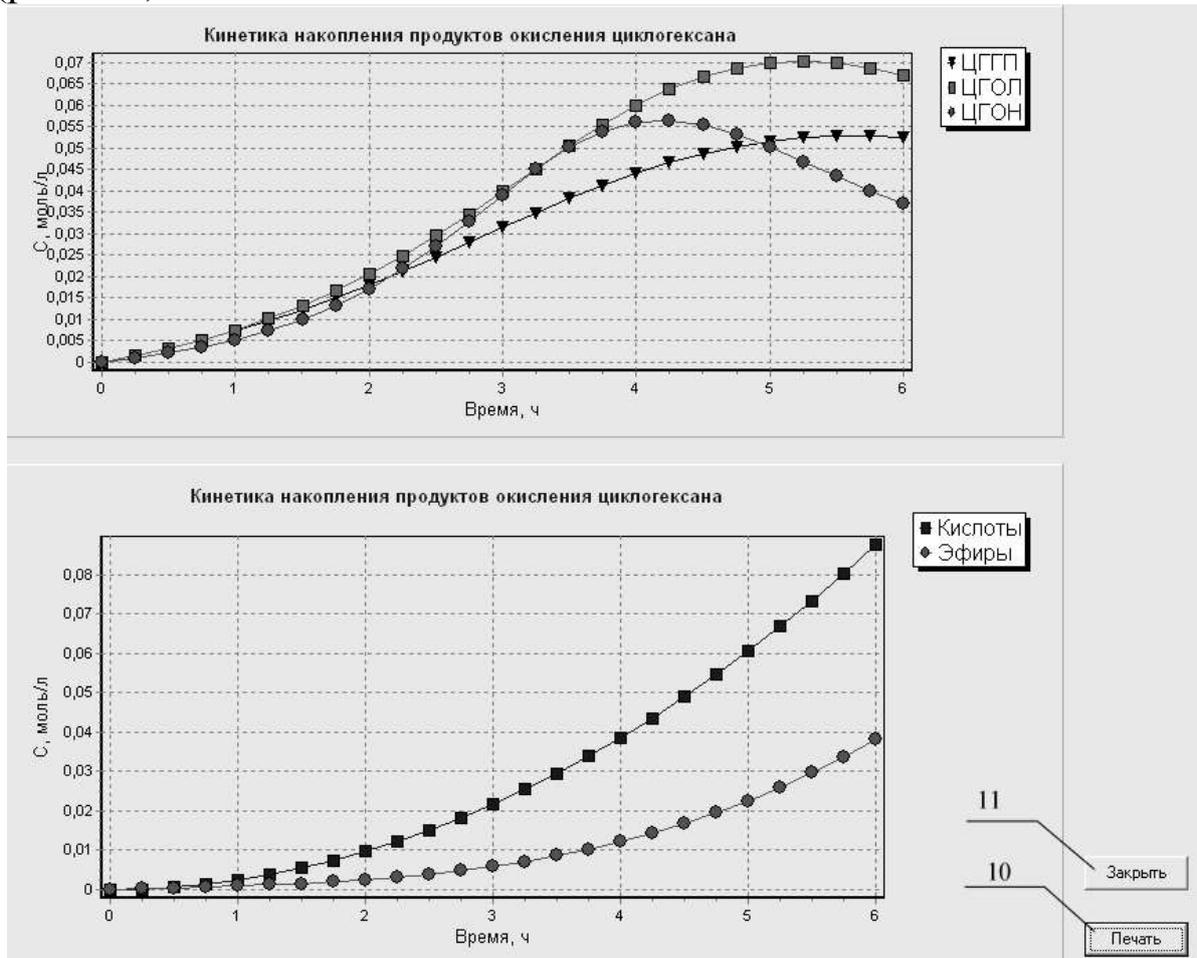


Рис. 6.3

### 6.1.2. Печать отчёта по лабораторной работе

Перед выводом отчёта по лабораторной работе на печать необходимо заполнить форму сведений о студентах выполняющих работу, для формирования титульного листа.

Выбрать команду **Меню ► Заполнение формы**. На экран будет выведено окно формы (рис. 6.4). В поле (12) – **Количество студентов** нужно задать количество студентов в подгруппе выполняющей лабораторную работу, в поле (13) – **Группа** ввести индекс группы, в поле (14) – **ФИО студента** последовательно ввести фамилии студентов подгруппы с инициалами, после каждой фамилии нажимая кнопку (15) – **Добавить**, при этом в поле (16) – **Список студентов** будут отображаться введённые фами-

лии. В поле (17) – **ФИО преподавателя** ввести фамилию и инициалы преподавателя. После заполнения формы нажмите кнопку (18) – **ОК**.

Если произошла ошибка при заполнении формы, нажмите кнопку (19) – **Отмена** и заполните форму заново. Сведения можно изменить и после нажатия кнопки (18) – **ОК**, заново заполнив форму.

Рис. 6.4

После заполнения формы, для печати отчета, выберите команду (1) – **Меню ► Печать отчёта**. В открывшемся документе Microsoft Excel: **Лист1** – титульный лист лабораторной работы, **Лист2** – таблица данных, **Лист3** – схема протекания процесса окисления циклогексана и соответствующие уравнения скоростей брутто-реакций.

Проведите печать указанных документов средствами Microsoft Excel. Закройте приложение Microsoft Excel, сохранив документ при необходимости.

Для вывода на печать графиков расходования субстрата и накопления продуктов окисления выберите команду **Меню ► График**. В открывшемся окне **Графики** (рис. 6.3) нажмите кнопку (10) – **Печать**, при этом на экран будет выведена печатная форма документа, отправьте её на печать, нажатием кнопки . При необходимости сохраните графики нажатием кнопки .

## 6.2. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

### 6.2.1. Изучение влияния времени контакта

Влияние времени контакта (степени превращения) на селективность и выход продуктов окисления циклогексана изучают при постоянной температуре, концентрации и типе катализатора.

Степень превращения циклогексана рассчитывают по формуле

$$X_A = \frac{\sum_{i=1}^n C_{i, \text{Прод}}}{C_{\text{ЦГ}, 0}}, \quad (6.1)$$

где  $C_{\text{ЦГ}, 0}$  – начальная концентрация циклогексана 9,25 моль/л,  $C_{i, \text{Прод}}$  – текущая концентрация продукта, моль/л.

Для одного или нескольких продуктов рассчитывают интегральную селективность в выбранных точках по формуле

$$\Phi_i = \frac{C_{i, \text{Прод}}}{C_{\text{ЦГ}, 0} X_A}, \quad (6.2)$$

где  $C_{i, \text{Прод}}$  – текущая концентрация продукта реакции, моль/л; Рассчитывают выход по одному или нескольким продуктам:

$$y_i = X_A \Phi_i. \quad (6.3)$$

Результаты расчётов сводят в таблицу (например, табл. 6.1).

Таблица 6.1

Зависимость селективности и выхода по циклогексанону от степени превращения циклогексана в процессе его окисления при температуре 130 °С в присутствии соли  $\text{Co}^{2+}$  в концентрации 0,005 моль/л

$X_A$	0	0,028	0,058	0,097	0,155	0,239	0,355	0,513	0,717	0,98
$\Phi_i$	0	0,178	0,202	0,209	0,193	0,163	0,130	0,097	0,07	0,05
$y_i$	0	0,005	0,012	0,020	0,030	0,039	0,046	0,049	0,051	0,049

По данным табл. 6.1 строят графики зависимости селективности и выхода от степени превращения (например, рис. 6.5 и рис. 6.6 соответственно).

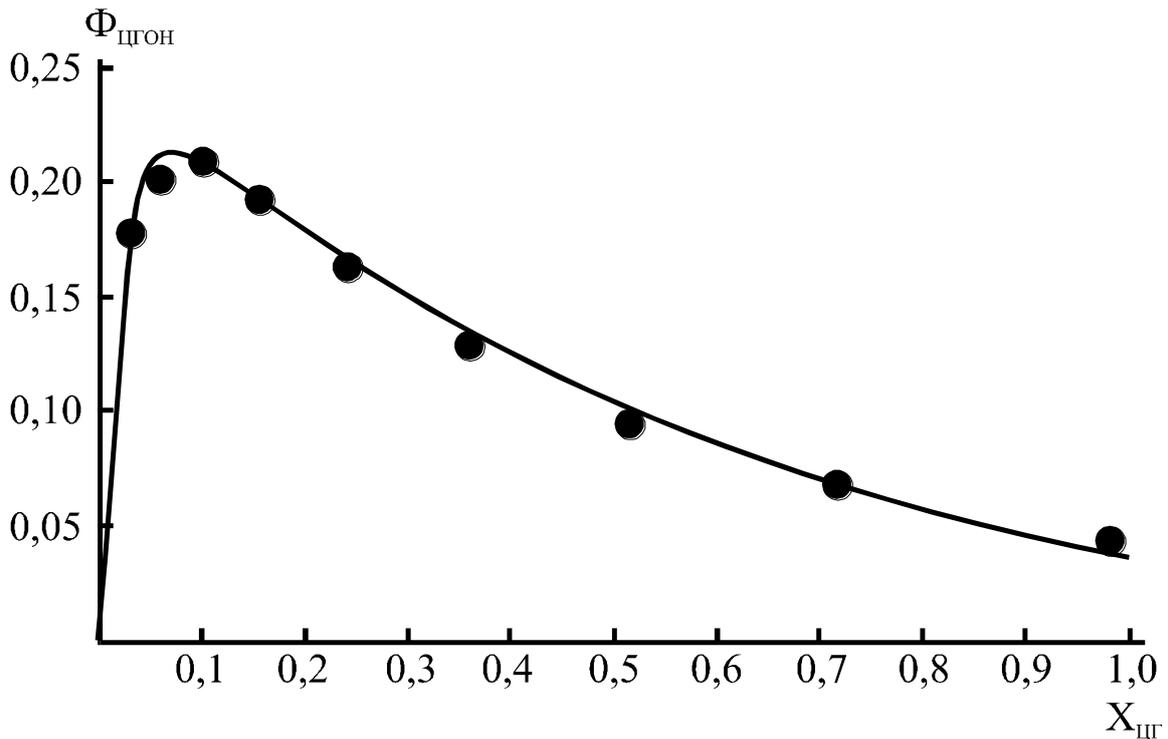


Рис. 6.5. Зависимость селективности по циклогексанону от степени превращения циклогексана в процессе его окисления при температуре 130 °С в присутствии соли  $\text{Co}^{2+}$  в концентрации 0,005 моль/л

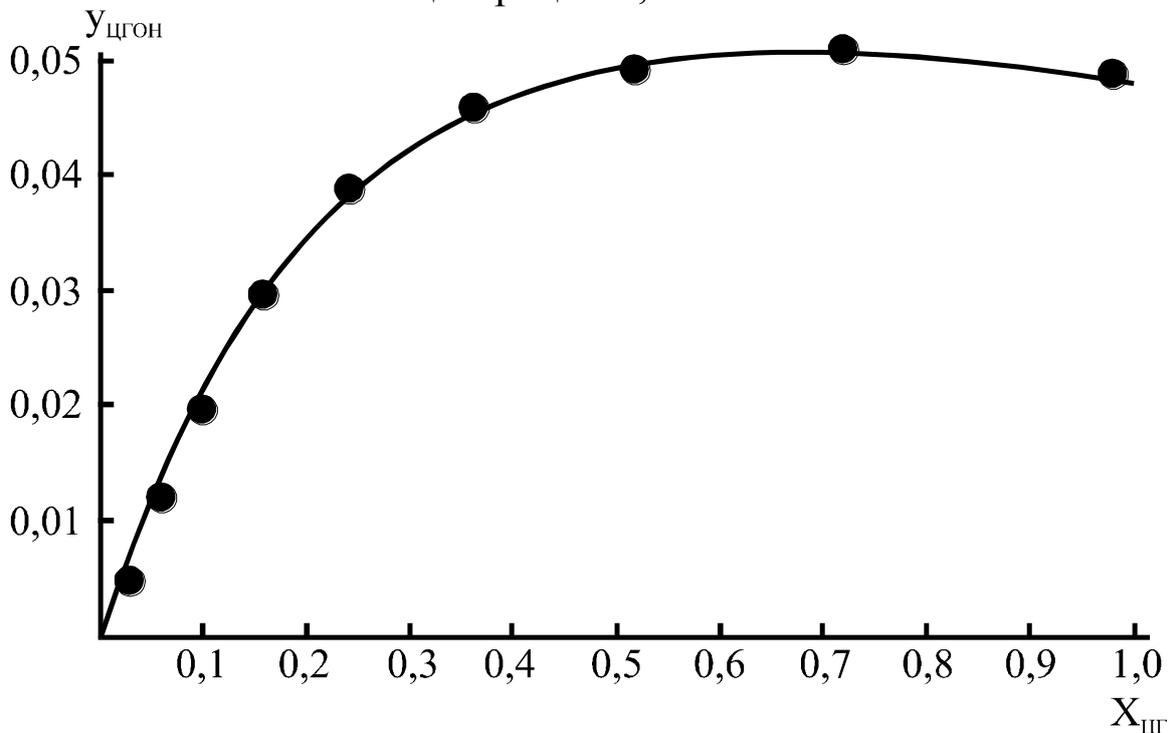


Рис. 6.6. Зависимость выхода циклогексанона от степени превращения циклогексана в процессе его окисления при температуре 130 °С в присутствии соли  $\text{Co}^{2+}$  в концентрации 0,005 моль/л

Делают выводы о характере влияния времени контакта (степени превращения) на селективность и выход продуктов окисления циклогексана в заданных условиях. Возможно исследование селективности и выхода по сумме целевых продуктов, например: циклогексилгидропероксид + циклогексанол + циклогексанон.

### **6.2.2. Изучение влияния типа катализатора**

С целью изучения влияния типа катализатора на селективность и выход продуктов окисления циклогексана работу и обработку полученных результатов проводят, как и в п. 6.1 и п. 6.2.1, но при нескольких различных типах катализатора по заданию преподавателя. Для каждого типа катализатора строят графики зависимости селективности и выхода от степени превращения (допускается построение нескольких кривых на одном графике). Делают вывод о характере влияния типа катализатора на селективность и выход продуктов окисления циклогексана в заданных условиях.

### **6.2.3. Изучение влияния концентрации катализатора на величину индукционного периода**

Изучение влияния концентрации катализатора на величину индукционного периода процесса окисления циклогексана проводят при варьировании концентрации выбранного катализатора при фиксированной температуре и максимально возможном времени контакта. Для определения индукционного периода рекомендуется использовать график изменения концентрации кислот в процессе окисления циклогексана (рис. 6.3). Индукционный период определяют ориентировочно графическим методом (например, рис. 6.7). Данные по зависимости индукционного периода от концентрации катализатора представляют в графическом виде (например, рис. 6.8).

Делают вывод о характере влияния концентрации катализатора на продолжительность индукционного периода в заданных условиях и подбирают оптимальный интервал концентраций катализатора.

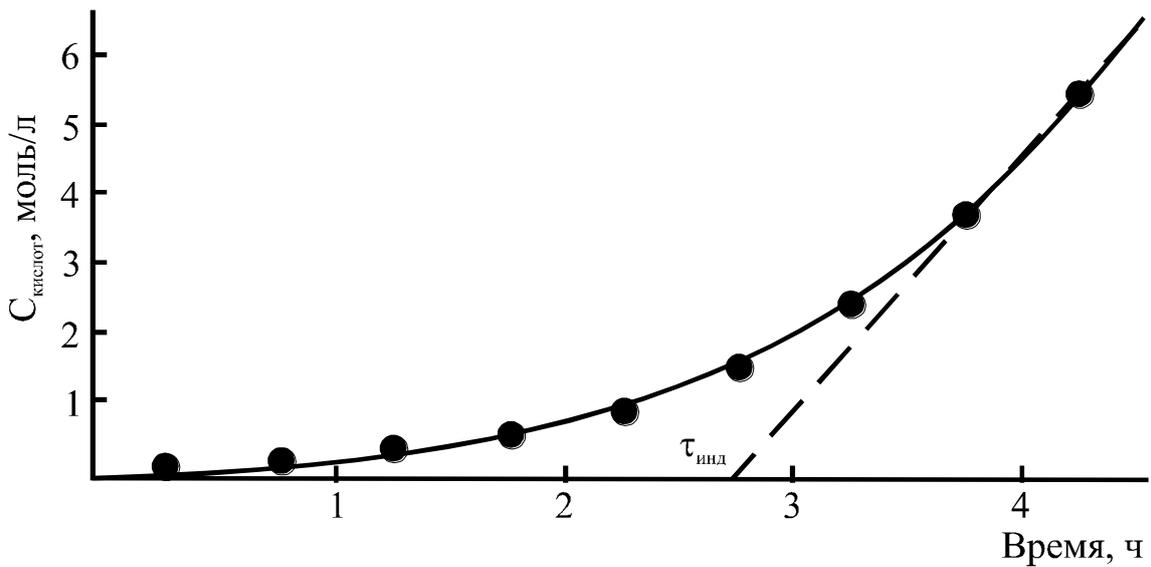


Рис. 6.7. Зависимость концентрации карбоновых кислот от времени окисления циклогексана при температуре 130 °С в присутствии соли  $\text{Co}^{2+}$  в концентрации 0,005 моль/л.

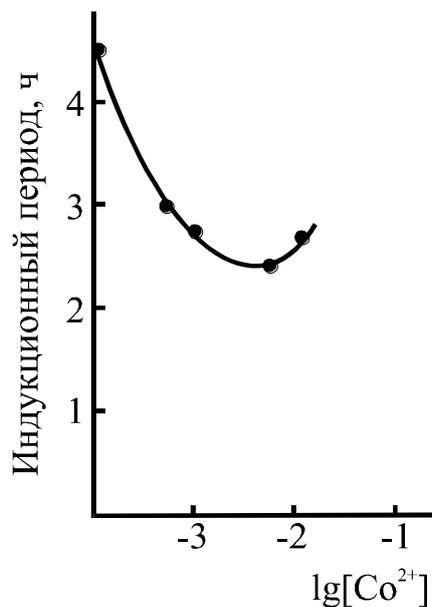


Рис. 6.8. Зависимость величины индукционного периода от концентрации катализатора  $\text{Co}^{2+}$  при окислении циклогексана при температуре 130 °С

#### 6.2.4. Изучение влияния температуры

С целью изучения влияния температуры на селективность и выход продуктов окисления циклогексана работу проводят, как и

в п.п. 6.2.1, но при различных температурах по заданию преподавателя.

Для каждого значения температуры строят графики зависимости селективности и выхода от степени превращения (допускается построение нескольких кривых на одном графике).

Делают вывод о характере влияния температуры на селективность и выход продуктов окисления циклогексана в заданных условиях.

## **7. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ПРОМЫШЛЕННОМ ОКИСЛЕНИИ ЦИКЛОГЕКСАНА**

Жидкофазное окисление циклогексана относится к числу взрыво- и пожароопасных процессов вследствие применения и получения легковоспламеняющихся и горючих веществ (циклогексан, циклогексанол, циклогексанон и др.). Использование аппаратуры с большим объёмом, работающей при температурах до 150 °С и давлениях до 2 МПа с агрессивной рабочей средой, создаёт повышенную взрыво- и пожароопасность.

Существенной особенностью процессов жидкофазного окисления углеводородов является необходимость строгого обеспечения концентрации кислорода в парогазовой смеси над реакционным раствором, исключающей взрыв. Обычно концентрация  $O_2$  в газе не должна превышать 5% (об.).

Применение и получение в производстве токсичных и едких веществ (циклогексан, циклогексанол, циклогексанон, алифатические моно- и дикарбоновые кислоты, сложные эфиры) создаёт опасность отравления персонала и появления термических ожогов.

## **8. ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЁТА И ЗАЩИТА РАБОТЫ**

Отчёт по лабораторной работе включает:

- Печатные формы, полученные при выполнении пп. 3.1.2 и 6.1.2;
- Подробные расчёты, проведённые по заданию;
- Результаты расчётов, оформленные в соответствии с тре-

бованиями методических указаний с приведением необходимых таблиц и графиков;

– Выводы.

Отчёт оформляется на листах формата А4.

Защита работы проводится по контрольным вопросам.

## 9. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Способы переработки нефти.
2. Назначение каталитического риформинга.
3. Химические реакции, протекающие в процессе риформинга.
4. Типы катализаторов, применяемых в процессах риформинга.
5. Технологическая схема каталитического риформинга.
6. Технология рениформинга.
7. Технология цеоформинга.
8. Технология платформинга.
9. Роль кислорода в процессах каталитического риформинга.
10. Степень превращения, её определение.
11. Дифференциальная и интегральная селективность, расчётные формулы, связь между ними.
12. Выход продукта.
13. Вредные и опасные факторы в процессах переработки нефти.
14. Классификация промышленных процессов окисления.
15. Окислительные агенты, применяющиеся в технологии основного органического синтеза.
16. Последовательность образования продуктов при окислении циклогексана.
17. Механизм и кинетика автоокисления углеводородов.
18. Механизм и кинетика инициированного окисления углеводородов.
19. Механизм и кинетика каталитического окисления углеводородов.
20. Термодинамика реакций протекающих при окислении

циклогексана.

21. Катализаторы, применяемые при окислении циклогексана.

22. Влияние типа катализатора на состав и выход продуктов окисления циклогексана.

23. Устройство реакционных узлов жидкофазного окисления циклогексана.

24. Технологическая схема окисления циклогексана.

Вредные и опасные факторы в окислении циклогексана.

## 10. ЦЕЛЬ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Цель самостоятельной работы студента – систематическое изучение дисциплины в течение семестра, закрепление и углубление полученных знаний и навыков, а также формирование культуры умственного труда и самостоятельности в поиске и приобретении новых знаний и умений.

## 11. ВЫПИСКА ИЗ РАБОЧЕЙ ПРОГРАММЫ КУРСА

Студенты профиля «Технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза» изучают дисциплину «Катализ в нефтепереработке и нефтехимии» в 1 семестре.

Для изучения дисциплины отводится 144 часа, в том числе: лекции – 10 часов; лабораторные занятия – 36 часов; самостоятельная работа – 98 часов. Курс заканчивается зачетом.

Основные темы, рассматриваемые в лекционном курсе, и материалы для их самостоятельной проработки представлены в таблице.

Раздел дисциплины	№ недели	Вид СРС
Раздел 1	1	Домашнее задание 1 – самостоятельное изучение темы «Промотирование и отравление катализаторов».
		Подготовка и оформление лабораторной работы 1.1.
	2	Домашнее задание 2 – самостоятельное изучение темы «Методы определения каталитической актив-

Раздел дисциплины	№ недели	Вид СРС
		ности: статический, проточный в режиме идеально-го вытеснения и смещения и импульсный»
		Подготовка и оформление лабораторной работы 1.2.
	3	Домашнее задание 3 – самостоятельное изучение темы «Механизмы модифицирования катализаторов, назначение и роль носителей». Проработка конспекта лекции 1.1.
		Подготовка и оформление лабораторной работы 1.3.
	4	Домашнее задание 4 – самостоятельное изучение темы «Исследование структуры катализаторов».
		Подготовка и оформление лабораторной работы 1.4.
	5	Подготовка и оформление лабораторной работы 2.1.
		Проработка конспекта лекции 1.2.
	6	Домашнее задание 5 – самостоятельное изучение темы «Определение удельной поверхности и радиуса пор».
		Подготовка и оформление лабораторной работы 2.2.
	7	Проработка конспекта лекции 1.3.
	8	Домашнее задание 6 – самостоятельное изучение темы «Исследование структуры катализаторов методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и термографии».
Раздел 2	9	Проработка конспекта лекции 2.1.
	10	Домашнее задание 7 – самостоятельное изучение темы «Методы определения механической прочности катализатора».
	11	Проработка конспекта лекции 2.2.
	12	Домашнее задание 8 – самостоятельное изучение темы «Влияние состава реакционной среды на свойства катализатора и кинетику гетерогенно-каталитических реакций».
	13	Проработка конспекта лекции 2.2.
	14	Домашнее задание 9 – самостоятельное изучение темы «Полифункциональный катализ, сущность и область применения, работа Вейса М.».
	15	Проработка конспекта лекции 2.3.
	16, 17	Домашнее задание 10 – самостоятельное изучение

Раздел дисциплины	№ недели	Вид СРС
		темы «Равновесное и неравновесное распределение энергии в системе».

## 12. ПРИМЕРНЫЕ ВОПРОСЫ К ПРОВЕРКЕ УСВОЕНИЯ ЛЕКЦИОННОГО КУРСА «КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ И НЕФТЕХИМИИ»

### Опрос 1

1. Основные особенности явлений катализа.
2. Классификация каталитических процессов.
3. Роль катализа в развитии неорганических производств.
4. Роль катализа в развитии органических производств.
5. Природа действия катализаторов при равновесном распределении энергии в системе.

### Опрос 2

1. Природа действия катализаторов при неравновесном распределении энергии в системе.
2. Каталитическая активность и энергия связи реагирующих веществ с катализатором.
3. Теория объёмных промежуточных соединений.
4. Мультиплетная теория катализа А. А. Баландина.

### Опрос 3

1. Электронные представления в катализе по Хауффе.
2. Электронные представления в катализе по Волькенштейну.
3. Выводы из теории Хауффе – Волькенштейна.
4. Цепная теория катализа Н. Н. Семёнова.
5. Понятие об энергии кристаллического поля.

### Опрос 4

1. Работы Доудена и основные выводы из них.
2. Значение полифункционального катализа для технологии органических веществ.
3. Работы Вейса в области полифункционального катализа.
4. Адсорбционное равновесие на однородной поверхности.
5. Адсорбционное равновесие на неоднородной поверхности.

6. Некоторые виды неоднородной поверхности и их характеристики.

### 13. ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ

1. Стадии получения осаждённых катализаторов.
2. Какие из известных катализаторов получают методом осаждения или соосаждения?
3. Какие факторы при осаждении влияют на свойства осаждённых катализаторов и почему?
4. Назовите способы формования катализаторов.
5. Три области сушки осаждённых катализаторов.
6. Как влияет температура и продолжительность сушки на свойства осаждённых катализаторов и почему?
7. Как влияет температура и продолжительность прокаливания на свойства осаждённых катализаторов и почему?
8. Какие варианты осаждения вам известны?
9. Как влияет степень отмывки осадка от примесей на свойства осаждённых катализаторов и почему?
10. Что такое старение осадков и для чего это проводят?
11. Какие из известных катализаторов получают методом нанесения?
12. Назовите методы пропитки носителя.
13. Почему при нанесении активного компонента не используют свежеприготовленные растворы солей?
14. Как влияет температура сушки и прокаливания на свойства нанесённого катализатора?
15. От чего зависят свойства нанесённого катализатора?
16. В каких случаях удельная поверхность любых катализаторов уменьшается?
17. Какие способы формирования активного компонента катализаторов вы знаете?
18. Какие типы нанесённых катализаторов вы знаете?
19. Преимущества и недостатки метода получения катализаторов механическим смешением компонентов.
20. Какие катализаторы получают методом плавления?
21. Какие катализаторы получают методом выщелачивания?
22. Как делятся добавки к катализаторам в зависимости от характера их действия?

23. Обратимое и необратимое отравление катализаторов. Основная роль носителя.

#### 14. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Катализ в органической технологии [Электронный ресурс]. – Казань : КНИТУ, 2016. – 160 с. – Режим доступа: [http://biblioclub.ru/index.php?page=book\\_red&id=560530](http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=560530). – Загл. с экрана. (23.09.2019)

2. Тюрин, Ю. Н. Катализ в технологии органических веществ [Текст] : учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности 240401 «Химическая технология органических веществ» / Ю. Н. Тюрин; ФГБОУ ВПО «Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева». – Кемерово, 2010. – 143 с. – Доступна электронная версия:

<http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=90481&type=utchposob:common>

3. Марголис, Л. Я. Волшебная палочка химии. Катализ и его применения [Электронный ресурс]. – Москва : Наука, 1964. – 122 с. – Режим доступа:

[http://biblioclub.ru/index.php?page=book\\_red&id=476681](http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=476681). – Загл. с экрана. (23.09.2019)

4. Жермен, Ж. Гетерогенный катализ [Текст] / Ж. Жермен ; пер. с фр. Ш. М. Когана ; под ред. Ф. Ф. Волькенштейна. – Москва : Издательство иностранной литературы, 1961. – 258 с.