

С. Р. Сахибгареев (асп.)¹, М. А. Цадкин (д.т.н., проф.)², А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав.каф.)¹,
Ш. Н. Бикбулатов (магистрант)¹, С. Н. Матюшкин (студ.)¹, В. Д. Новикова (студ.)¹

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ МАЗУТА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ МЕТАЛЛХЛОРИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: samat.sax2014@yandex.ru

² Башкирский государственный университет,
кафедра высокомолекулярных соединений и общей химической технологии
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди; 32 к.3, e-mail: tsadkin@yandex.ru

S. R. Sakhibgareev¹, M. A. Tsadkin², A. D. Badikova¹,
S. N. Bikbulatov¹, S. N. Matyushkin¹, V. D. Novikova¹

CATALYTIC CRACKING OF HEAVY PETROLEUM RAW MATERIALS ON ZEOLITE-CONTAINING CATALYSTS PROMOTED BY METAL CHLORIDE ADDITIVES

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: samat.sax2014@yandex.ru
Bashkir State University

32, Zaki Validi Str., 450076, Ufa, Russia; e-mail: tsadkin@yandex.ru

Рассмотрены закономерности протекания процесса каталитического расщепления мазута западно-сибирской нефти в присутствии новой каталитической системы, где активным компонентом является металлхлоридный комплекс тетрахло-феррата натрия (NaFeCl_4) нанесенный на глубоко-декатонированный цеолит HYmm с иерархической структурой: микро-, мезо-, макропористый, выступающей в качестве носителя. Процесс проводился в реакторе периодического действия при атмосферном давлении. Исследованию подвергались характеристики пористых структур и физико-химические свойства катализаторов, выходы газообразных и жидких углеводородов, образование поверхностного кокса в зависимости от температуры при постоянной объемной скорости подачи сырья. Экспериментально получены данные по каталитическому расщеплению мазута западно-сибирской нефти в интервале температур от 450 до 550 °C при объемной скорости подачи 1 ч⁻¹, в ходе чего было выявлено, что при увеличении температуры проведения процесса на 50 °C наблюдается увеличение выхода низших олефинов состава C₂–C₄ от 8.0 до 14.3 % мас., соответственно. Образование поверхностного кокса с возрастанием температуры от 450 до 550 °C изменяется незначительно, на 0.7% мас.

The article discusses the regularities of the process of catalytic splitting of West Siberian oil fuel oil in the presence of a catalytic system, where the active component is a metal chloride complex of sodium tetrachloroferrate (NaFeCl_4) deposited on a deep-decated zeolite HYmm with a hierarchical structure: micro-, meso-, macroporous, acting as a carrier. The process was carried out in a batch reactor at atmospheric pressure. The characteristics of the porous structure and composition of catalysts, the yields of gaseous and liquid hydrocarbons, the formation of surface coke depending on temperature at a constant volumetric feed rate were studied. Experimental data were obtained on the catalytic splitting of West Siberian oil fuel oil in the temperature range from 450 to 550 °C at a volumetric feed rate of 1 h⁻¹, during which it was revealed that with an increase in the temperature of the process by 50 °C, an increase in the yield of lower olefins of the composition C₂–C₄ from 8.0 to 14.3 % by weight is observed, respectively. The formation of surface coke with an increase in temperature from 450 to 550 °C varies slightly by 0.7% by weight.

Дата поступления 03.06.22

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ; каталитическое расщепление; мазут западно-сибирской нефти; низшие олефины; светлые углеводороды; сканирующая электронная микроскопия; хлорферратный комплекс.

Key words: catalytic splitting; chloroferrate complex; differential thermal analysis; fuel oil of West Siberian oil; light hydrocarbons; lower olefins; scanning electron microscopy.

В настоящее время одной из важных проблем отечественной нефтеперерабатывающей отрасли является увеличение глубины переработки нефти с получением компонентов моторных топлив и сырья для нефтехимии. Данная проблема может быть решена за счет разработки качественных процессов и технологий, необходимых для современного уровня развития нефтехимической промышленности.

Каталитический крекинг является одним из важнейших многотоннажных процессов современной нефтепереработки. Он позволяет получать моторные топлива и нефтехимическое сырье из тяжелого нефтяного сырья различного качества. Постоянно растущий спрос на моторные топлива и другие продукты каталитического крекинга, а также ограниченные ресурсы сырья вызывают необходимость интенсификации процесса. В развитых странах основными направлениями интенсификации каталитического крекинга являются разработка высокоэффективных каталитических систем^{1–6}.

В работах^{7–11} приводятся различные методы модифицирования цеолитных структур с целью увеличения кислотности катализатора и повышения каталитической активности цеолитов. Одним из распространенных методов активации поверхности цеолитов за счет повышения ее кислотности является ионный обмен^{8–12}.

Несомненный интерес вызывает модифицирование поверхности носителей путем закрепления на ней активных металлических центров и комплексных соединений^{2, 12–15}. Этот путь является одним из перспективных методов обработки цеолитсодержащих катализаторов с регулируемой кислотностью и в значительной мере повышает активность катализатора в термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья.

Таким образом, увеличение глубины переработки нефти достигается за счет разработки и внедрения новых усовершенствованных технологий переработки, а также применения новых активных и селективных каталитических систем.

Целью работы является изучение характеристик пористых структур и физико-химических свойств катализаторов; закономерностей активности металлхлоридного катализатора в условиях изменения температур процесса каталитического расщепления мазута западно-сибирской нефти с получением газообразных и жидких углеводородов.

Материалы и методы исследования

Приготовление модифицированных цеолитсодержащих металлхлоридных катализаторов на основе электрофильной добавки.

Для проведения каталитического расщепления мазута западно-сибирской нефти использовался цеолитсодержащий катализатор H_Ymm с активной металлхлоридной добавкой тетрахлорферрата натрия (NaFeCl₄).

Для приготовления активной добавки катализатора в колбу с перемешивающим устройством помещалась солевая смесь, порции реактивов NaCl и FeCl₃ в соотношении, которое соответствует составу бинарных эвтектик. Используемые реактивы соответствовали квалификации «химически-чистый», где содержание основных компонентов составляет более 99.0%.

Спекание солей NaCl и FeCl₃, взятых в стехиометрическом соотношении, проводилось в течение 15–20 мин при температуре 330±1 °C с получением двойной соли NaCl·FeCl₃. После достижения однородности расплав считался готовым для модифицирования поверхности цеолитного носителя. Полученная активная добавка наносилась в виде расплава на предварительно прокаленный (при температуре 350 °C) гранулированный цеолитный носитель – глубокодекатонированный цеолит Y высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой: микро-, мезо-, макропористый (H_Ymm).

Методы исследования физико-химических свойств катализатора

Метод эксикатора³, который основан на определении полного насыщения цеолита паром адсорбата (основные: вода, бензол или *n*-гептан) в стандартных условиях испытаний (20 °C и $P/P_0 = 0.7–0.8$). Часть образца массой 0.2–0.3 г дегидратировали в муфельной печи при температуре 400–450 °C в течение 2–3 ч, после чего помещали в эксикатор, где поддерживалась определенная концентрация водяного пара (или бензола / *n*-гептана). Образцы находились в эксикаторе на протяжении 48 ч. Для изучения кинетики достижения равновесной адсорбционной емкости образца по водяному пару, бензолу или *n*-гептану его взвешивали через 2, 4, 6, 8, 12 и 24 ч.

Морфологию и размер кристаллов металлхлоридного катализатора изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой

эмиссией (FE-SEM) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi Regulus SU8220. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Анализ термической стабильности опытного металлхлоридного катализатора проводили на установке Thermoscan-2, предназначенной для определения температур и оценки теплоты фазовых переходов и других процессов, связанных с выделением или поглощением тепла, а также для определения температуры и величины потери веса образцов в процессе нагрева (до 1000 °С).

Методика проведения каталитического крекинга

Сырьем термокаталитической деструкции был выбран мазут западно-сибирской нефти с установки АВТЗ, 4 цеха №2 НУНПЗ.

Каталитическую деструкцию мазута проводили на опытной установке (рис. 1) в реакторе проточного типа с объемом обогреваемой зоны 200 см³.

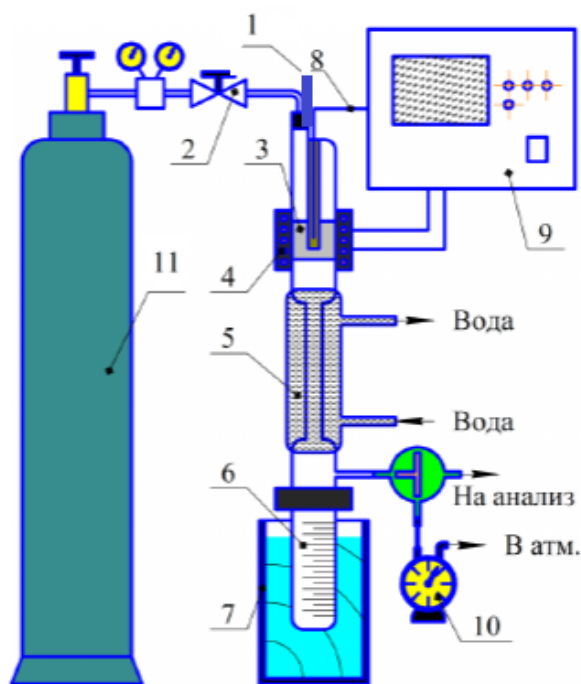


Рис. 1. Экспериментальная установка для деструктивно-каталитической переработки в проточной системе: 1 – система ввода тяжелого нефтяного сырья; 2 – редуктор; 3 – реактор; 4 – электрическая печь; 5 – водяной холодильник; 6 – сборник дистиллята; 7 – сосуд для конденсации газообразных веществ; 8 – терморегулятор ТК-4к; 9 – газосчетчик барабанный ГСБ-400; 10 – газосчетчик; 11 – баллон с инертным газом

Из мерной сырьевой емкости с помощью перистальтического насоса типа РР-2-1Б сырье подавали в печь предварительного нагрева, откуда оно поступало в верхнюю часть реактора со стационарным слоем катализатора. Обогрев реакционной

зоны осуществлялся с помощью лабораторной трубчатой печи РТФ 12/50/250. Контроль температуры осуществляли с помощью термпар и регистрировали потенциометром. Продукты деструкции конденсировались в системе холодильников, жидкий продукт поступал в приемник конденсата. Газообразные продукты, пройдя через ловушку, поступали в барабанный счетчик с жидкостным затвором.

В сборнике сепаратора, помещенном в сосуд со льдом, собирались жидкие продукты реакции. С помощью газового счетчика ГСБ-400 измерялся объем отходящих газов. Отбор газовой пробы на анализ осуществлялся с помощью крана-дозатора.

Состав газообразных продуктов определяли на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000 на капиллярной колонке с использованием детектора ДТП. Жидкие продукты анализировали на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020 с применением капиллярной колонки Rxi-5 ms.

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведен состав мазута западно-сибирской нефти.

Таблица 1
Групповой углеводородный состав смеси нефтяных остатков

Углеводороды	Содержание, % мас.
Парафино-нафтеновые	23.8
Легкие ароматические	18.4
Средние ароматические	6.2
Тяжелые ароматические	28.0
Смоли	20.9

Анализ состава исходного сырья показал, что используемый в исследовании мазут значительно обогащен тяжелыми ароматическими и смолистыми веществами.

Используемый в термокаталитическом расщеплении мазута цеолитсодержащий катализатор (НУmm + 5% тетрахлорферрата натрия) представляет собой гранулированные частицы размерами 1×3 мм.

В табл. 2 представлены характеристики пористых структур исходного цеолита (без активной модифицирующей добавки) и модифицированного металлхлоридного катализатора с 5%-ной активной добавкой. Полученные результаты показывают, что в линейке полученных катализаторов наблюдается уменьшение суммарного объема пор (микро-, мезо- и макропор) при переходе от чистого образца НУmm к обработанному образцу

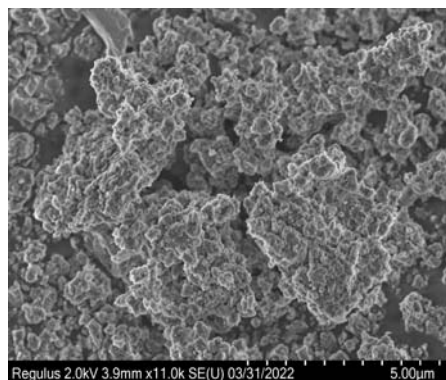
цу $\text{HYmm} + 5\%$ активной добавки, что составляет изменение от $0.59 \text{ см}^3/\text{г}$ до $0.57 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно.

Таблица 2

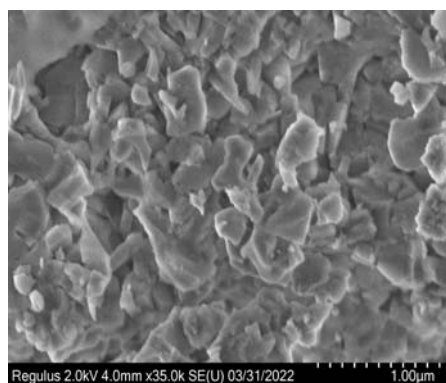
Характеристики пористой структуры образцов цеолита HYmm

№ п/п	Образец	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{г}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ф}}, \text{нм}$
1	HYmm	0.27	0.59	12.5
2	$\text{HYmm} + 5\%$ активной добавки	0.24	0.57	11.8

На рис. 2 приведены данные СЭМ для образца катализатора $\text{HYmm} + 5\%$ активной добавки. Видно, что поверхность цеолитсодержащего модифицированного металлхлоридного катализатора представляет собой в основном псевдосферические агрегаты размером примерно от 5 до 6 мкм, состоящие из нанокристаллов кубической формы с размерами 200–300 нм, но в то же время некоторые кристаллы образца, имеющие размеры от 1 до 2 мкм, представляют собой сrostки тонких пластин.



а



б

Рис. 2. Снимки СЭМ образца катализатора $\text{HYmm} + 5\%$ активной добавки: а – 11-ти тысячное увеличение; б – 35-ти тысячное увеличение

Согласно термогравиметрическим кривым, представленным на рис. 3 установлено, что в ходе дериватографического исследования обнаруживается крайне незначительная потеря массы в температурном интервале от 200°C и выше, что

свидетельствует о возможности использования данной каталитической системы в высокотемпературных условиях термокаталитического расщепления без явлений глубокого разрушения ее структуры. Несущественная начальная потеря массы связана с удалением остатков адсорбционной влаги. Далее вплоть до температуры 1000°C потери массы практически не наблюдается.

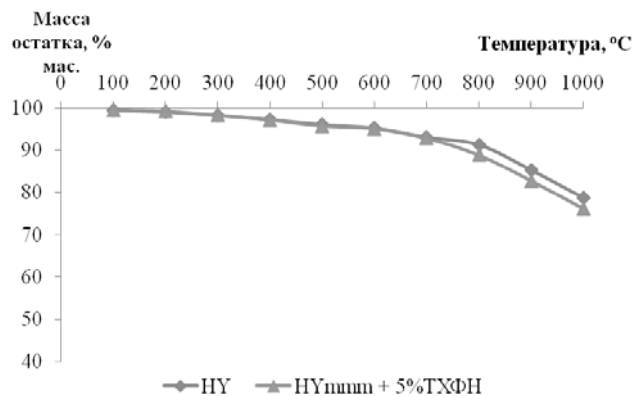


Рис. 3. Термогравиметрические кривые образцов цеолитов HYmm и $\text{HYmm} + 5\%$ активной добавки

В табл. 3 представлены результаты каталитического крекинга мазута западно-сибирской нефти в интервале температур от 450 до 550°C при постоянной объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} .

Таблица 3

Экспериментальные результаты

Температура, $^\circ\text{C}$	450	500	550
Выход газообразных продуктов, % мас.	20.1	29.3	41.8
Состав газообразной фракции, % мас.			
CH_4	2.5	3.8	4.7
CO_2	-	0.1	сл
C_2H_4	3.5	5.2	6.6
C_2H_6	2.8	4.6	6.1
H_2S	0.5	0.3	0.4
C_3H_6	3.2	4.8	6.9
C_3H_8	2.7	2.5	5.7
изо- C_4H_{10}	2.2	2.1	3.0
Σизо, α- C_4H_8	1.1	2.9	4.2
n- C_4H_{10}	1.4	1.6	1.2
транс- C_4H_8	0.2	0.9	1.7
цис- C_4H_8	-	0.5	1.3
Σ C_2 - C_4 олефинов, % мас.	8.0	14.3	20.7
Σ C_4 олефинов, % мас.	1.6	4.3	7.2
Выход жидких продуктов, % мас.	75.8	66.0	52.8
Выход светлых фр.нк... 350°C , % мас.	41.2	35.7	30.4
Состав жидких продуктов, % мас.			
Бензин	8.4	7.5	7.1
КГФ	32.8	28.2	23.3
Кокс, % мас.	4.1	4.7	5.4

Из полученных экспериментальных значений выходов основных продуктов процесса следует, что каталитический крекинг протекает более интенсивно в интервале температур от 500 до 550 °С. При повышении температуры процесса с 450 до 500 °С наблюдается резкое увеличение выхода легких ненасыщенных углеводородов состава C_2-C_4 от 8.0 до 14.3 % мас., соответственно. В этом же интервале температур обнаруживается

незначительное снижение выхода бензиновой фракции на 0.4% мас., а выход светлых углеводородов уменьшается на 5.3% мас.

Выход керосино-газойлевой фракции (КГФ) неуклонно снижается по мере роста температуры, что объясняется переходом в относительно жесткие температурные режимы каталитического расщепления, сопровождающегося при температуре 550 °С ростом газообразования до 41.8% мас.

Литература

1. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Синтез и свойства наноразмерных систем – эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. – 2014. – Т.54, №5. – С.327-351.
2. Иванова А.С., Корнеева Е.В., Бухтиярова Г.А., Нуждин А.Л. Гидрокрекинг вакуумного газойля в присутствии нанесенных Ni-W-катализаторов // Кинетика и катализ. – 2011. – Т.52, №3. – С.457-469.
3. Meng X., Xu C., Gao J., Zhang Q. Effect of catalyst to oil weight ratio on gaseous product distribution during heavy oil catalytic pyrolysis // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2004. – №43(8). – С.65-70.
4. Ershov D.S., Khafizov A.R., Mustafin I.A. et al. Current state and development trends of the catalytic cracking process // Fundamental research. – 2017. – №12. – С.282-285.
5. Kondrasheva N.K., Vasil'ev V.V., Boitsova A.A. Study of Feasibility of Producing High-Quality Petroleum Coke from Heavy Yarega // Oil Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2017. – №6. – С.663-669.
6. Lappas A.A., Iatridis D.K., Papapetrou M.C. et al. Feedstock and catalyst effects in fluid catalytic cracking - Comparative yields in bench scale and pilot plant reactors // Chemical Engineering Journal. – 2015. – №278. – С.140-149.
7. Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliev R.R. Catalysts of deep oil refining processes. – Moscow: Khimiya, 1992, 224 p.
8. Naranov E., Gerzeliev I., Dementev K., Kolesnichenko N.V. The Role of Zeolite Catalysis in Modern Petroleum Refining: Contribution from Domestic Technologies // Petroleum Chemistry. – 2019. – V.59, № 3. – Pp.247-261.
9. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Осипенко Е.В. Некоторые закономерности деструктивно-каталитической переработки нефтяного сырья на модифицированных катализаторах на основе хлоридов щелочноземельных металлов // Баш. хим. ж. – 2020. – Т.27, №3. – С.47-51.
10. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Батраева О.А., Осипенко Е.В. Высокотемпературная каталитическая деструкция мазута на модифицированном катализаторе на основе хлоридов металлов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2020. – №10. – С.12-14.
11. Мирский Я.В., Дорогочинский А.З., Злотченко В.Н., Мегедь Н.Ф. Синтетические цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии.

References

1. Khadzhiev S.N., Kadiev K.M., Kadieva M.K. *Sintez i svoystva nanorazmernykh sistem – effektivnykh katalizatorov gidrokonversii tyazhelogo neftyanogo syr'ya* [Synthesis and properties of nanoscale systems - effective catalysts for the hydroconversion of heavy oil feedstock]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2014, no. 54(5), pp. 327-351.
2. Ivanova A.S., Korneeva E.V., Bukhtiyarova G.A., Nuzhdin A.L., Budneva A.A., Prosvirin I.P., Zaikovskii V.I., Noskov A.S. [Hydrocracking Of Vacuum Gas Oil In The Presence Of Supported Nickel-Tungsten Catalysts]. *Kinetics and Catalysis*, 2011, vol.52, no.3, pp.446-458.
3. Meng X., Xu C., Gao J., Zhang Q. [Effect of catalyst to oil weight ratio on gaseous product distribution during heavy oil catalytic pyrolysis]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2004, no.43(8), pp.65-70.
4. Ershov D.S., Khafizov A.R., Mustafin I.A. et al. [Current state and development trends of the catalytic cracking process]. *Fundamental research*, 2017, no.12, pp.282-285.
5. Kondrasheva N.K., Vasil'ev V.V., Boitsova A.A. [Study of Feasibility of Producing High-Quality Petroleum Coke from Heavy Yarega]. *Oil Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2017, no. 6, pp. 663-669.
6. Lappas A.A., Iatridis D.K., Papapetrou M.C. et al. [Feedstock and catalyst effects in fluid catalytic cracking - Comparative yields in bench scale and pilot plant reactors]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, no.278, pp.140-149.
7. Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliev R.R. [Catalysts of deep oil refining processes]. Moscow, Khimiya Publ., 1992, 224 p.
8. Naranov E., Gerzeliev I., Dementev K., Kolesnichenko N.V. [The Role of Zeolite Catalysis in Modern Petroleum Refining: Contribution from Domestic Technologies]. *Petroleum Chemistry*, 2019, vol.59, no. 3, pp.247-261.
9. Sakhibgareev S. R., Tsadkin M. A., Badikova A.D., Osipenko E. V. *Nekotorye zakonomernosti destruktivno-kataliticheskoy pererabotki neftyanogo syr'ya na modifitsirovannykh katalizatorakh na osnove khloridov shchelochnozemel'nykh metallov* [Some regularities of destructive-catalytic processing of petroleum raw materials on modified catalysts based on alkali-earth metal chlorides]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2020, vol.27, no.3, pp.47-51.
10. Sakhibgareev S. R., Tsadkin M. A., Badikova A. D., Batraeva O. A., Osipenko E. V. *Vysokotemperaturnaya kataliticheskaya destruktivnaya mazuta na modifitsirovannom katalizatore na osnove khloridov metallov*

- Цеолитные катализаторы и адсорбенты // Грозный: ЦНИИТЭнефтехим, 1967.– 90 с.
12. Бадикова А.Д., Цадкин М.А., Сахибгареев С.Р., Гумерова Э.Ф., Рулло А.В. Каталитический крекинг мазута на цеолитсодержащем ферратном катализаторе // Химия и технология топлив и масел.– 2022.– №3 (631).– С.43-47.
 13. Сахибгареев С.Р., Бадикова А.Д., Цадкин М.А., Осипенко Е.В., Бурханова В.В., Абдрахманов Б.А., Гумерова Э.Ф. Каталитическая переработка диенового углеводорода в среде расплавленного катализатора // Баш. хим. ж.– 2021.– Т.28, №3.– С.65-69.
 14. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Осипенко Е.В., Абдрахманов Б.А., Мустафин А.Г. Окислительная регенерация модифицированных металлхлоридных катализаторов // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело.– 2021.– №6.– С.158-172.
 15. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Gumerova E.F. Catalysts for destruction of hydrocarbon raw materials based on barium chloride // Известия вузов. Химия и химическая технология.– 2022.– Т.65, №9.– С.64-73.
- [High-temperature catalytic destruction of fuel oil on a modified catalyst based on metal chlorides]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoy opyt* [Oil refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices], 2020, no.10, pp.12-14.
11. Mirsky Y.V., Dorogochinsky A.Z., Zlotchenko V.N., Meged N.F. *Sinteticheskie ceolity i ih primeneniye v neftepererabotke i neftekhimii. Ceolitnye katalizatory i adsorbenty* [Synthetic zeolites and their application in oil refining and petrochemistry. Zeolite catalysts and adsorbents]. Groznyi, TSNIITeneftkhim Publ., 1967, 90 p.
 12. Badikova A.D., Tsadkin M. A., Sakhibgareev S. R., Gumerova E. F., Rullo A.V. *Kataliticheskiy krekning mazuta na ceolitsoderzhashchem ferratnom katalizatore* [Catalytic cracking of fuel oil on a zeolite-containing ferrate catalyst]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2022, no.3(631), pp.43-47.
 13. Sakhibgareev S. R., Badikova A. D., Tsadkin M. A., Osipenko E. V., Burkhanova V.V., Abdrakhmanov B.A., Gumerova E. F. *Kataliticheskaya pererabotka dienovogo uglevodoroda v srede rasplavlennogo katalizatora* [Catalytic processing of a diene hydrocarbon in a molten catalyst medium]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2021, vol.28, no.3, pp.65-69.
 14. Sakhibgareev S. R., Tsadkin M. A., Badikova A. D., Osipenko E. V., Abdrakhmanov B.A., Mustafin A.G. *Okislitel'naya regeneratsiya modifitsirovannykh metall-khlordnykh katalizatorov* [Oxidative regeneration of modified metal chloride catalysts]. *Elektronnyy nauchnyy zhurnal Neftgazovoe delo* [The online edition «Oil and Gas Business»], 2021, no.6, pp.158-172.
 15. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Gumerova E.F. [Catalysts for destruction of hydrocarbon raw materials based on barium chloride]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [ChemChemTech], 2022, vol.65, no.9, pp.64-73.