

Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное Учреждение
Высшего Образования
«Астраханский государственный технический университет»

Институт нефти и газа
Кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»

Лаврентьева Т.А.

ПИРОЛИЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ

Методические рекомендации
для проведения научно-исследовательской работы

Направление подготовки
18.03.01 Химическая технология
18.04.01 Химическая технология

Профиль подготовки
Химическая технология топлива и газа

Квалификация (степень) выпускника
Бакалавр, магистр
Форма обучения
Очная/заочная/очно-заочная

Астрахань 2021

Методические рекомендации к проведению научно-исследовательской работы разработаны для бакалавров и магистров направления подготовки 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология» по профилю подготовки «Химическая технология топлива и газа» очной, заочной и очно-заочной формы обучения.

Методические рекомендации для проведения научно-исследовательской работы содержат рекомендации по выполнению научно-исследовательской работы, обработке полученных данных и оформлению результатов, являющихся основополагающими для выпускной квалификационной работы и магистерской диссертации.

Астрахань: АГТУ, 2021, 44с.

Составитель:

к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» Лаврентьева Т.А.

Рецензент:

к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» Савенкова И.В.

Методические указания рассмотрены и утверждены на заседании кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» (протокол № 8 от «31» августа 2021 г.), рекомендованы для внутрикафедрального использования

Заведующий кафедрой ХТНГ,

д.т.н., профессор

Пивоварова Н.А.

©Астраханский государственный технический университет

Содержание

	стр.
1. Порядок проведения научно-исследовательской работы	4
2. Теоретические основы процесса пиролиза.....	6
3. Методика приготовления катализаторов для исследований ...	13
3.1 Характеристка исходных цеолитов	13
3.2 Приготовление катализаторов для исследований	15
4. Проведение анализа катализаторов.	17
4.1 Отбор средней пробы катализатора.	17
4.2 Определение насыпной плотности катализатора.	18
4.3 Определение гранулометрического состава катализатора.	20
4.4 Определение размера экструдатов.	23
4.5 Определение влажности катализатора (потери при прокаливании).	25
4.6 Определение общего объема пор катализатора	28
5. Описание лабораторной установки пиролиза.....	30
6. Подготовка установки к проведению процесса.....	33
6.1 Сборка установки и проверка ее герметичности.....	33
6.2 Расчет расхода сырья и воды.....	35
6.3 Подготовка установки к испытанию и порядок проведения лабораторных исследований.....	37
6.4 Методы анализа продуктов пиролиза.....	40
Список использованной литературы.....	42
Приложения.....	43

1. Порядок проведения научно-исследовательской работы

Научно-исследовательская работа – это деятельность, направленная на сбор, анализ и систематизацию информации на проверку существующих закономерностей и на новые открытия. Научно-исследовательская работа предполагает научный поиск и нацелена на достижение значимых в исследовательской среде результатов.

Существует несколько основных этапов научно-исследовательской работы:

- 1) Определение направления своего исследования;
- 2) Построение теории и применение ее на практике (проведение экспериментов);
- 3) Анализ полученных результатов исследования;
- 4) Разработка отчетной документации;
- 5) Подготовка к сдаче и защите научно-исследовательской работы.

К выполнению научно-исследовательской работы допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности.

Перед началом работы студенту необходимо провести литературный и патентный обзор по теме исследования и определить совместно с научным руководителем цели, методы и объекты проводимых исследований, определить состав сырья для проведения процесса пиролиза хроматографическим методом анализа.

Далее необходимо приготовить катализаторы для исследований согласно методике приготовления катализаторов (пункт 3) и определить их основные характеристики согласно методике про-

ведения анализа катализатора (пункт 4), приведенных в данных методических рекомендациях.

Процесс пиролиза проводят на лабораторной проточной установке (пункт 5 и 6) Для сопоставления полученных результатов процесс пиролиза необходимо проводить в термических и каталитических условиях. Полученные продукты процесса пиролиза анализируют на хроматографе (пункт 6.4).

Отчет о проведенной научно-исследовательской работе оформляется каждым студентом индивидуально и включает в себя:

1. ТИТУЛЬНЫЙ ЛИСТ (приложение 1);
2. СОДЕРЖАНИЕ (оглавление) – это перечень разделов, параграфов и пунктов, составленных в той последовательности, в которой она представлены в отчете;
3. ВВЕДЕНИЕ, в котором приводятся: актуальность, научная новизна и практическая значимость, цели и задачи научно-исследовательской работы;
4. ГЛАВА 1. Литературный обзор. На основании обзора периодической и патентной литературы за последние 5 – 10 лет приводится анализ изучаемой проблемы по теме исследований;
5. ГЛАВА 2. Методические основы проведения исследовательских работ. Дается краткая характеристика приборов, оборудования, технологий, методик, используемых при проведении исследовательских работ.
6. ГЛАВА 3. Приводится подробное изложение и квалифицированный анализ фактического выполнения работ. При описании этапов выполняемых исследовательских работ в обязательном порядке необходимо приводить цифро-

вую информацию, таблицы, карты, схемы и т.д. с необходимыми пояснениями. Глава должна содержать столько разделов, сколько видов работ выполнял студент по научно-исследовательской работе. Большие по размеру отчетные формы могут быть помещены в приложениях к отчету с обязательной ссылкой на них по тексту отчета.

7. **ЗАКЛЮЧЕНИЕ.** Дается заключение о результатах научно-исследовательской работы, критическая оценка приобретенных профессиональных навыков, отмечаются достоинства и недостатки научно-исследовательской работы, предлагаются направления дальнейших исследований;
8. **ВЫВОДЫ.** Представляются основные выводы по поставленным задачам;
9. **ЛИТЕРАТУРА.** Список используемых источников литературы представляют в соответствии с правилами библиографических требований;
10. **ПРИЛОЖЕНИЯ.** В приложениях помещают исходные материалы исследования, а также вспомогательные материалы, схемы, объемные рисунки и таблицы, не включенные в основной текст работы.

2. Теоретические основы процесса пиролиза

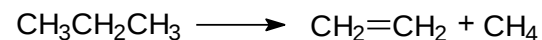
Процесс пиролиза является наиболее жесткой формой термического крекинга нефтяного и газового сырья. Основное назначение процесса пиролиза – получение углеводородного газа с высоким содержанием непредельных, и в первую очередь этилена. Наряду с газом образуется некоторое количество жидкого продукта – смолы, которая служит источником для получения ароматиче-

ских углеводородов – бензола, толуола, ксилола, нафталина, антрацена, фенантрена и их производных, а также могут быть использованы как компонент автомобильного бензина.

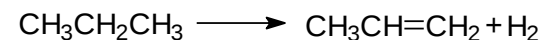
Сырьем процесса пиролиза служат углеводородные газы, легкие бензиновые фракции, газоконденсаты, рафинаты каталитического риформинга, керосиновые и газойлевые фракции а также тяжелые нефтяные фракции и даже сырую нефть в странах с недостаточными ресурсами газообразных и легких жидких углеводородов (страны Западной Европы, Япония).

Процессу пиролиза присуще очень глубокое разложение исходного сырья. Наряду с первичными реакциями расщепления, в результате которых образуются непредельные углеводороды, протекают вторичные реакции изомеризации, циклизации и уплотнения продуктов первичного расщепления. Образование сложной смеси продуктов процесса пиролиза – от газообразных до твердых (кокс) – обусловлено протеканием большого числа разнообразных реакций.

Первичные реакции расщепления парафиновых углеводородов могут идти в двух направлениях: разрыв цепи по связи C–C с образованием непредельного и предельного с более короткой цепью углеродных атомов [1,2]:

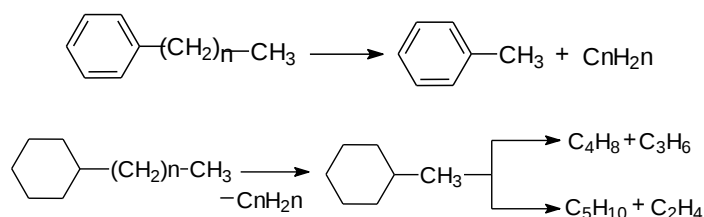


и дегидрирование (разрыв связей C–H):



Молекуле сообщается большое количество энергии, колебания входящих в нее атомов резко усиливаются и разрываются наименее прочные связи между ними. Термодинамически разрыв цепи по связи С–С более вероятен, так как энергия разрыва связи С–С меньше (351 кДж/моль), чем связи С–Н (380 – 435 кДж/моль). При пиролизе этана преимущественно протекает реакция дегидрирования, а при пиролизе пропана и высших углеводородов преобладают реакции расщепления. Обе реакции идут с поглощением тепла и увеличением объема, следовательно, им благоприятствуют высокие температуры и низкие давления.

Циклические углеводороды, присутствующие в нефтепродуктах, при тех же условиях отщепляют боковые цепи, а нафтеновые кольца, кроме того, раскрываются с образованием олефинов [1-3]:



Вторичные реакции процесса пиролиза более многочисленны: изомеризация парафиновых цепей, нафтеновых циклов и алкильных групп алкилароматических углеводородов; циклизация и дегидроциклизация олефинов с шестью и более атомами углерода; циклизация диенов; полимеризация олефинов и диенов; конденсация ароматических углеводородов. Все эти реакции, в противоположность реакциям расщепления, идут с выделением тепла и

уменьшением объема, поэтому их протеканию благоприятствуют повышенное давление и сравнительно невысокие температуры.

Процесс пиролиза идет по радикально-цепному механизму.

Состав продуктов пиролиза зависит от трех основных параметров: температуры, времени контакта и парциального давления углеводородов.

Варьируя температуру, можно регулировать выходы целевых продуктов и их соотношение. Так, интервал температур 790 – 1120°C является термодинамически возможным для получения этилена из этана, а интервал температур 660 – 930°C характерен для получения этилена из пропана. Для получения олефиновых углеводородов с тремя и более углеродными атомами процесс следует проводить в более мягких условиях посредством снижения температуры [3-5].

Большое значение на состав продуктов процесса пиролиза оказывает время контакта. В связи с тем, что образование водорода, метана, ароматических веществ и кокса, а также полимеризация олефинов являются последовательными по отношению к первичному расщеплению сырья, то при прочих равных условиях увеличение времени контакта ведет к усиленному развитию этих процессов и к снижению выхода олефинов.

Время контакта подбирается таким образом, чтобы получить требуемое соотношение целевых продуктов.

Повышение парциального давления углеводородов способствует усилению реакций полимеризации и конденсации и преобладанию реакций разрыва углеводородной цепи посередине, приводящих к повышенному образованию жидких продуктов пиролиза и к уменьшению доли реакций дегидрирования. В результате снижения парциального давления наряду с замедлением реакций

полимеризации и конденсации растет выход олефинов. Обычно процесс пиролиза ведут при давлении, близком к атмосферному. Парциальное давление снижают путем разбавления сырья водяным паром. Расход водяного пара при пиролизе газообразного сырья обычно составляет 20 – 30% (масс.) на сырье, при пиролизе бензиновых фракций – 50 – 70% (масс.).

Наиболее благоприятными условиями процесса пиролиза являются: высокая температура, малое время контакта, малое парциальное давление углеводородов.

Одним из эффективных направлений совершенствования технологии низших олефинов является новый процесс пиролиза углеводородных фракций с применением катализаторов. Влияя на селективность процесса, катализаторы способствуют снижению расходных показателей по сырью, а также позволяют осуществление процесса в более мягких условиях по сравнению с термическим пиролизом.

Поиск катализаторов пиролиза был начат много лет назад. Катализаторы пиролиза представляют собой «активный компонент» нанесенный на пористый «носитель» - оксид алюминия (кроунд), алюмосиликаты или пемзу и другие пористые структуры, а также катализаторы иного типа, обладающие высокой механической прочностью и не обладающие пористой структурой - некоторые металлы или конструкционные сплавы [6,7].

Одним из направлений развития процесса пиролиза является проведение процесса в присутствии инициаторов. Применение инициаторов, легко распадающихся на свободные радикалы, позволяет ускорить первичные реакции разложения сырья и увеличить выход этилена. В качестве гомогенных инициаторов реакций пиролиза изучен и предложен ряд веществ: галогены и галогенсо-

держащие вещества (главным образом HCl), пероксиды водорода и органических веществ, сера и серосодержащие вещества, водород и соединения, образующие водород при термическом разложении и др. Водород действует как инициатор процесса, увеличивая выход этилена, а также снижает коксообразование и выход тяжелых фракций пироконденсата.

Ингибирование коксообразования в процессе пиролиза имеет большое значение в направлении развития процесса проводимого как в термических, так и каталитических условиях. По мере определенной длительности работы реактора пиролиза на поверхности его стен и на катализаторах в том или ином количестве отлагаются продукты уплотнения (кокс), образование которых происходит в результате многостадийной гетерогенной полимеризации и поликонденсации исходных веществ или продуктов их предварительного превращения. Отложение кокса на поверхности катализаторов значительно осложняют осуществление процесса в промышленных масштабах. Ряд ученых проводят исследования в области снижения коксообразования процесса пиролиза.

Одним из наиболее распространенных методов снижения коксообразования является применение ингибиторов. В качестве ингибиторов коксообразования были исследованы: серосодержащие соединения особенно те, которые в условиях пиролиза способны разлагаться с образованием H_2S борная кислота, фосфорсодержащие соединения, такие как фосфорная кислота, органические фосфаты и фосфины, соединения висмута, соединения магния, аммиак, оксид азота, соли и гидроксиды щелочных металлов, кремнийорганические соединения – полисилоксаны, водород и др.

На сегодняшний день освоенным и широко распространенным в промышленном масштабе процессом получения низших

олефинов является процесс пиролиза в трубчатых печах. Внедрению крупнотоннажного производства этилена и его гомологов способствовали широкие исследования в области технологии и аппаратного оформления процесса пиролиза такие как:

- изменение конструкции змеевика печи – переход к вертикальным трубам змеевика вместо горизонтальных – которое привело к увеличению выхода целевых продуктов и повышению технико-экономических показателей процесса;

- модернизация печных аппаратов;

- создание установок, предназначенных для разнообразных видов углеводородного сырья, позволяющих расширить сырьевую базу процесса.

Несмотря на существенное улучшение технико-экономических показателей процесса пиролиза проблема усовершенствования и внедрения новых технологий с целью увеличения селективности процесса, снижения расходных коэффициентов по сырью, а также удельных энергетических и материальных затрат является актуальной задачей на сегодняшний день и приводит к новым модификациям процесса.

Наиболее перспективным направлением развития процесса пиролиза является применение гетерогенных катализаторов, которые позволяют при более мягких условиях по сравнению с термическим пиролизом получать более высокие выходы целевых продуктов, воздействуя на глубину разложения углеводородного сырья и влияя на селективность процесса. В настоящее время результаты исследований, пройдя путь от лабораторных и пилотных установок, достигли стадии опытно-промышленных испытаний, несмотря на это разработка новых модификаций катализаторов процесса пиролиза является актуальной.

Большой интерес на сегодняшний день представляют физико-химические и каталитические свойства цеолитов семейства пентасила. Они соответствуют всем основным требованиям, предъявляемым к промышленным катализаторам: обладают высокой механической прочностью, устойчивы к закоксовыванию, к действию серы, воды и других кислородсодержащих соединений. Катализаторы на основе пентасилов нашли применение в ряде крупнотоннажных процессов нефтехимии, таких как изомеризация, диспропорционирование и алкилирование ароматических углеводородов, депарафинизация нефтяных фракций, конверсия метанола в углеводороды. В этих процессах пентасилы оказались более эффективными и селективными катализаторами в сравнении с применяемыми ранее цеолитами первого поколения или нецеолитными системами различного состава [8].

3. Методика приготовления катализаторов для исследований

3.1 Характеристика исходных цеолитов

В качестве исходных цеолитов используются цеолиты типа НЦВМ и ЦВН. Цеолиты типа НЦВМ и ЦВН относятся к цеолитам семейства пентасила и имеют некоторые различия в кристаллографической структуре, адсорбционных физико-химических и каталитических свойствах. Цеолиты типа ЦВН получают прямым синтезом и содержат незначительные количества (менее 0,1 %(масс.)) оксида натрия. Высококремнеземные цеолиты семейства пентасила типа ЦВН и НЦВМ синтезированы на предприятии ЗАО «Нижегородские Сорбенты» в Нижнем Новгороде. Характеристика исходных цеолитов приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика цеолитов семейства пентасил

№	Наименование показателя	Цеолит порошкообразный НЦВМ		Цеолит порошкообразный ЦВН	
		норма по ТУ 38.102168-85	фактическая величина	норма по ТУ 38.102168-85	фактическая величина
1	2	3	4	5	6
1	Внешний вид	порошок	соответствие	порошок	соответствие
2	Кремнеземный модуль	не менее 30	31,2	не менее 50	69,0
1	2	3	4	5	6
3	Содержание Al_2O_3 , %	-	0,1	-	0,1
4	Статическая емкость по парам воды при $P/P_c=0,1$, $см^3/г$	не более 0,08	0,08	не более 0,06	0,05
5	Статическая емкость по парам гептана при $P/P_c=0,4$, $см^3/г$	не менее 0,14	0,17	не менее 0,16	0,16
6	Рентгенофазовый анализ		типа ЦВМ		типа ЦВН

В качестве связующего используется оксид алюминия, представляющий собой терморазложенный гидроксид алюминия, отобранный в ЗАО «Нижегородские сорбенты» перед стадией грануляции. Количество связующего ($\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$) в образцах приготавливаемых катализаторов составляет от 10 до 40 %(масс.) от веса катализатора. Количество оксида алюминия определяется преподавателем перед началом проведения работы.

3.2 Приготовление катализаторов для исследований

Процесс приготовления пропиточных образцов состоит из стадий:

- 1) пропитки исходного цеолита солями металлов (разных концентраций). Выбор солей металлов и их концентрации определяется преподавателем перед началом проведения работы;
- 2) грануляции исходного цеолита со связующим - оксидом алюминия;
- 3) сушки;
- 4) прокалки.

В связи с тем, что оксид алюминия способен поглощать воду из воздуха, которая постепенно может из адсорбированной переходить в химически связанную, необходимо перед проведением приготовления образцов катализаторов определить содержание влаги (потери при прокаливании) в исходном образце оксида алюминия. Определение содержания влаги (потери при прокаливании) осуществляется в соответствии с пунктом 3.5 данного методического указания и полученный результат учитывается при расчете заданного количества оксида алюминия в составе приготавливаемого катализатора.

Цеолит типа НЦВМ, подвергнутый глубокому декатионированию содержит остаточное количество Na_2O от 0,01 %(масс.) и до следов. Пропитка НЦВМ и полученного прямым синтезом пентасила типа ЦВН с низким (менее 0,1% масс) содержанием оксида натрия солями металлов на заданный процент металла в цеолите и расчет соли определяется по формуле:

$$G_{\text{соли}} = \frac{\%Me \cdot G_{\text{ц}} \cdot M_{\text{соли}}}{M_{\text{Me}} \cdot (100 - \%Me)} \quad (1)$$

где Me - металл, вводимый в цеолит, %(масс.),

$G_{\text{ц}}$ - количество цеолита, г

M_{Me} , $M_{\text{соли}}$ - молекулярные массы соответственно вводимого металла и соли, г/моль

Расчетное количество соли необходимо растворить в теплой воде в количестве, покрывающем полностью слой цеолита. Пропитка осуществляется при комнатной температуре в течение 12-14 часов. После полного поглощения цеолитом соли проводится сушка его при температуре 120°C в течение 2-3 часов. Высушенный образец подвергается формовке с оксидом алюминия в заданном количестве. Причем Al_2O_3 предварительно подвергается пептизации концентрированной азотной кислотой, затем замешивается с цеолитом. Полученную лепешку гранулируют, гранулы просушивают при комнатной температуре, затем сушат при температуре 120°C в течение 2-3 часов.

4. Проведение анализа катализаторов.

4.1 Отбор средней пробы катализатора.

При поступлении партии катализатора на предприятие осуществляется его анализ. Для этого в лабораторию направляется проба катализатора, отбор которой осуществляется при помощи щупа с разных слоев из каждой пятой бочки, в которые загружен катализатор. В лаборатории производят отбор средней пробы для проведения анализа катализатора. Для этого исходную пробу сокращают методом квартования.

4.1.1 Приборы, реактивы, посуда, оборудование:

- катализатор;
- стакан химический В(Н)-1-200;
- линейка (длина не менее 25 см);
- твердая пластина.

4.1.2 Проведение отбора средней пробы.

Пробу катализатора высыпают на твердую поверхность, тщательно перемешивают в течение 5-6 минут. Катализатор формируют в виде конуса, насыпая катализатор со всех сторон в центр, на вершину. Надавливая на вершину конуса твердой пластиной, получают цилиндрический слой, который делят боковой частью пластины на четыре равные части. Две противоположные части катализатора убирают. Две оставшиеся части катализатора перемешивают. В случае, если объем полученной пробы катализа-

тора превышает 250 см^3 , его сокращают последовательным квартованием до получения необходимого для анализа количества катализатора.

4.2 Определение насыпной плотности катализатора.

Под насыпной плотностью понимают массу единицы объема, заполненного испытуемым порошкообразным или гранулированным веществом. Насыпная плотность зависит от размера гранул веществ, их формы, пористости. Таким образом, чем больше размер гранул, тем меньше их содержится в единице объема, и наоборот.

Твердые катализаторы применяют в форме виде шариков или таблеток, а в процессах с кипящим слоем в пылевидном состоянии. Для большинства шариковых и таблетированных катализаторов насыпная плотность колеблется от 0,6 до $0,75 \text{ г/см}^3$; насыпная плотность порошкообразного алюмосиликатного катализатора $0,75 - 0,85 \text{ г/см}^3$.

При эксплуатации по мере увеличения количества сырья, пропускаемого через реактор, катализатор истирается. Образующиеся мелкие частицы размещаются в промежутках между крупными, в результате чего насыпная плотность увеличивается. Явление истирания чаще всего наблюдается у катализаторов с гранулами больших размеров. Так, механическая прочность таблеток алюмомолибденового катализатора снижается, когда его насыпная плотность меньше $0,5 \text{ г/см}^3$. С другой стороны, увеличение насыпной плотности выше $0,7 \text{ г/см}^3$ ведет к ухудшению регенерационных свойств.

4.2.1 Приборы, реактивы, посуда, оборудование:

- катализатор;
- цилиндр измерительный вместимостью 100 см³ с резиновой пробкой;
- воронка;
- фарфоровые чашки диаметром 10 и 15 см;
- стакан химический В(Н)-1-200;
- секундомер;
- твердая пластина;
- подставка деревянная;
- сушильный шкаф;
- весы ВЛР с погрешностью взвешивания 0,01 г.

4.2.2 Подготовка катализатора к проведению испытания

Среднюю пробу катализатора в объеме 150 см³ помещают в фарфоровую чашку и помещают в сушильный шкаф. Сушка катализатора осуществляется при температуре 160⁰С в течении одного часа, после чего охлаждают катализатор в эксикаторе до комнатной температуры.

4.2.3 Проведение испытания.

Во взвешенный вместе с резиновой пробкой с точностью до 0,1 г цилиндр объемом 100 см³ насыпают до метки анализируемый катализатор небольшими порциями по 15 – 20 см³ с паузами в 30 – 35 с, осторожно постукивая цилиндр о деревянную подставку. Легким пятикратным постукиванием цилиндра о деревянную под-

ставку несколько уплотняют содержимое цилиндра и измеряют объем катализатора визуально с погрешностью 0,5 см³. Цилиндр с катализатором взвешивают с погрешностью 0,1 г.

4.2.4 Обработка полученных данных.

Насыпную плотность X (г/см³) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{G1 - G2}{V} \quad (2)$$

где $G1$ – масса цилиндра с катализатором, г;

$G2$ – масса пустого цилиндра, г;

V – объем катализатора, см³.

Определение проводится в двух параллельных пробах и за окончательный результат анализа принимается среднее арифметическое из двух полученных результатов.

4.3 Определение гранулометрического состава катализатора.

Гранулометрический состав характеризует твердый сыпучий материал по количеству частиц (гранул) того или иного размера.

Для определения гранулометрического состава катализатор разбивают на отдельные фракции в соответствии с размером зерен, просеивая испытуемый катализатор через набор сит с от-

верстиями определенных размеров. Анализ проводят на стандартных ситах с металлической сеткой или используют штампованные сита.

Катализатор загружают в реактор в виде целых таблеток или шариков вполне определенных размеров. Техническими условиями предусматривается содержание целевой (по размеру зерен) фракции, а также мелочи и крошки. Так, для шарикового алюмосиликатного катализатора массовая доля целевой фракции (5,0 – 2,5 мм) должна быть не менее 96%; остальные 4% приходятся на долю шариков диаметром более 5 и менее 2,5 мм и крошки. Для таблетированного катализатора, молибден допускается содержание крошки и мелочи не более 5%.

Находясь в реакционном аппарате в кипящем слое и соприкасаясь с парами перерабатываемых углеводородов, порошкообразный алюмосиликатный катализатор должен быть в достаточной степени дисперсным. Техническими условиями предусматривается размер зерен от 40 до 200 мкм. Более мелкие пылевидные частицы (меньше 40 мкм) могут уноситься с нефтепродуктами из реактора в ректификационную колонну.

4.3.1 Приборы, реактивы, посуда, оборудование:

- катализатор;
- весы ВЛР с погрешностью взвешивания 0,01 г;
- стакан химический В(Н)-1-100;
- секундомер;
- сита № 7; 5; 2,5; 1; 0,5; 0,25;
- сита № 0355; 02; 016; 01; 0071; 005; 004.

4.3.2 Проведение испытания

Для отсева на фракции катализатора в шариках или таблетках применяют сита № 7; 5; 2,5; 1; 0,5; 0,25. Для отсева на фракции порошкообразного катализатора используют сита № 0355; 02; 016; 01; 0071; 005; 004.

На весах взвешивают химический стакан с точностью до 0,1 г. Из средней пробы катализатора отделяют порцию катализатора объемом не более 120 – 150 см³. Отобранный из средней пробы катализатора образец помещают во взвешенный ранее химический стакан и взвешивают на весах, доводя вес катализатора до 100 г. с точностью до 0,1 г.

Собирают комплект сит. Под нижнее сито с самой мелкой ячейкой устанавливают поддон для отбора самых мелких частиц катализатора (отсев), далее располагают сита в последовательности по мере увеличения ячеек. Образец катализатора высыпает на середину сита с самой крупной ячейкой, верхнее сито закрывают крышкой. Набор сит берут обеими руками и встряхивают движением рук вправо и влево в течение 10 мин для катализатора в шариках и таблетках или в течение 20 мин для порошкообразного катализатора. Расстояние между крайними положениями рук во время встряхивания 30 – 40 см. Ручной рассев может быть заменен механическим (с применением, например механического встряхивателя), обеспечивающим те же условия отсева.

После встряхивания набор сит раскрывают и катализатор, оставшийся на каждой сетке и в поддоне сыпают в предварительно взвешенные и пронумерованные химические стаканы. Далее взвешивают все химические стаканы с катализатором с точностью до 0,1 г., определяя вес каждой фракции катализатора.

4.3.3 Обработка полученных данных.

Определяют выход каждой фракции катализатора X_i (% масс) по формуле:

$$X_i = \frac{G_1 * 100}{G_k} \quad (3)$$

где G_1 – масса i -той фракции, г;

G_k – масса навески анализируемого катализатора.

За результат принимают среднее арифметическое двух определений, если результат между ними не превышает 0,02% от большей величины.

Для большей наглядности полученные результаты изображают графически: строят кривую фракционного состава, откладывая на оси абсцисс размер зерен, а на оси ординат - содержание фракций.

4.4 Определение размера экструдатов.

При производстве катализаторов размер и диаметр экструдатов являются технологическими параметрами, изменяя которые можно влиять на некоторые характеристики катализаторов, такие как насыпная плотность, гранулометрический состав, удельная плотность и т.д.

4.4.1 Приборы, реактивы, посуда, оборудование.

- анализируемый катализатор после отделения крошки и пыли;
- цилиндр измерительный вместимостью 100 см³
- весы ВЛР с погрешностью взвешивания 0,01 г;
- стакан химический В(Н)-1-200;
- фарфоровые чашки диаметром 10 и 15 см;
- твердая пластина;
- подставка деревянная;
- линейка (длина не менее 25 см);
- фильтровальная бумага.

4.4.2 Проведение испытания

От исходной средней пробы катализатора, отобранного методом последовательного квартования, отбирают образец катализатора на анализ, объемом около 5 см³, который рассыпают на листе фильтровальной бумаги. Далее осуществляют подсчет количества экструдатов и измеряют диаметр и длину каждого экструдата с точностью до 0,5 мм.

4.4.3 Обработка полученных данных.

Средний диаметр экструдатов $D_{ср}$ вычисляют по формуле (мм):

$$D_{ср} = \frac{\sum D_i}{N} \quad (4)$$

где D_{cp} – диаметр i -того экструдата, мм;
 N – количество измеренных экструдатов.

Среднюю длину экструдатов L_{cp} вычисляют по формуле (мм):

$$L_{cp} = \frac{\sum L_i}{N} \quad (5)$$

где L_{cp} – длина i -того экструдата, мм;
 N – количество измеренных экструдатов.

Для большей наглядности полученные результаты изображают графически:

- строят кривую количественного распределения экструдатов по длине, откладывая на оси абсцисс длину зерен, а на оси ординат – количество зерен.

- строят кривую количественного распределения экструдатов по диаметру, откладывая на оси абсцисс диаметр зерен, а на оси ординат – количество зерен.

4.5 Определение влажности катализатора (потери при прокаливании).

В катализаторах находится вода в химически связанном состоянии в адсорбированном виде. Количество воды может меняться в зависимости от природы катализатора, условий его получения, а также от относительной влажности воздуха, с которым соприкасается катализатор. По техническим условиям содержание

воды является нормируемым показателем. Повышенное содержание воды снижает механическую прочность катализатора, его активность и селективность. При быстром нагреве катализатора в процессе его эксплуатации избыточная вода ведет к разрушению его гранул.

Гидроксид алюминия при нагревании довольно трудно теряет воду. Следы воды удаляются при очень сильном прокаливании. Наоборот, оксид алюминия способен поглощать воду из воздуха, которая постепенно может из адсорбированной переходить в химически связанную. Это свойство оксида алюминия сохраняется в катализаторе. Приготовленные на основе гидроксида алюминия катализаторы обладают некоторой гигроскопичностью, в результате чего они могут увлажняться и терять свою активность. Так, алюмомолибденовый катализатор после прокаливания при 650 °С, находясь на воздухе, довольно быстро поглощает влагу. Поэтому влажность катализаторов, осажденных на гидроксиде алюминия, определяют при тех же температурах, при которых удаляется остаток воды. Как предусмотрено техническими условиями, содержание в алюмосиликатном катализаторе определяют при 800 °С, а в алюмомолибденовом – при 650 °С. При этом вместе с удалением воды происходит некоторое разложение катализатора с удалением в основном его органических примесей.

4.5.1 Приборы, реактивы, посуда, оборудование.

- катализатор;
- муфельная печь, обеспечивающая температуру 800 ± 50 °С
- весы ВЛР с погрешностью взвешивания 0,0001 г;
- тигли фарфоровые №3;

- эксикатор с осушающим реактивом (хлористый кальций);
- щипцы тигельные

4.5.2 Проведение испытания.

В предварительно прокаленный (при 550 – 650 °С) и доведенный до постоянной массы фарфоровый тигель помещают навеску катализатора (2 – 3 г) и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Затем тигель с навеской катализатора помещают в муфельную печь и прокаливают до постоянной массы при температуре 650 или 800 °С в зависимости от анализируемого катализатора в течение двух часов.

По окончании прокаливания тигель переносят в эксикатор для снижения температуры до комнатной и далее взвешивают с точностью до 0,0002 г.

4.5.3 Обработка полученных данных.

Содержание влаги (потери при прокаливании) X (% масс) вычисляют по формуле;

$$X = \frac{G - G_1}{G} * 100 \quad (6)$$

где G – масса катализатора до прокаливания, г;

G1 - масса катализатора после прокаливания, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных испытаний, если расхождение между ними не превышает 0,2% от большей величины.

4.6 Определение общего объема пор катализатора

Твердые катализаторы, как правило, являются пористыми. Доля общего объема зерен катализатора, приходящаяся на объем пор, называется пористостью. Пористость характеризует текстуру катализатора (геометрические величины, определяющие текстуру – величина пор, их форма, распределение по радиусу).

Пористость определяет важнейшие физико-механические характеристики катализатора (насыпная плотность, механическая прочность, влажность, удельная поверхность). Кроме того, от текстуры катализатора зависят его основные технологические характеристики (активность, селективность, стабильность).

4.6.1 Приборы, реактивы, посуда, оборудование.

- катализатор;
- вода дистиллированная;
- бумага фильтровальная;
- весы ВЛР с погрешностью взвешивания 0,0001 г;
- секундомер;
- муфельная печь, обеспечивающая температуру 800 ± 50 °С
- фарфоровые чашки диаметром 10 и 15 см;
- стакан химический В(Н)-1-100;
- воронка ВД-4-250 С

4.6.2 Проведение испытания.

Химический стакан вместимостью 100 см³ с точностью до 0,02 г. От средней пробы катализатора отбирают 70 см³ катализатора и взвешивают в химическом стакане с точностью до 0,02 г. Далее катализатор заливают дистиллированной водой так, чтобы вода покрыла верхний слой катализатора примерно на 1 см и оставляют катализатор на 30 минут. По истечении 30 минут содержимое стакана переносят на воронку с фильтровальной бумагой на 10 минут для того чтобы вода стекла. Затем мокрый катализатор высыпают на лист фильтровальной бумаги и осторожно промокают другим листом фильтровальной бумаги для удаления влаги с поверхности катализатора. Исследуемый катализатор переносят в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и взвешивают с точностью 0,02 г.

4.6.3 Обработка полученных данных.

Плотность дистиллированной воды поглощенной катализатором принимаем равной 1 г/см³.

Общий объем пор $V_{\text{общ}}$ (см³/г) вычисляют по формуле:

$$V_{\text{общ}} = \frac{G * 100}{G_0(100 - X)} - 1 \quad (7)$$

где G_0 – масса катализатора до смачивания, г;

G – масса катализатора после смачивания, г;

X – массовая доля влаги (потери при прокаливании), % масс

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных испытаний, если расхождение между ними не превышает $0,01 \text{ см}^3/\text{г}$.

5. Описание лабораторной установки пиролиза

Процесс пиролиза проводят на лабораторной проточной установке, схема которой приведена на рисунке 1 [9-12].

Подача газообразного сырья из баллона (1) в реактор осуществляется с помощью редуктора давления РДФ-3Н. Расход сырья устанавливается при помощи регулятора расхода (2) и ротаметра (4). Для наиболее точного расхода перед началом проведения процесса используется пенный расходомер. Вода подается из емкости (5). Расход воды устанавливается с помощью регулятора расхода (6) и автоматического поршневого дозатора (7). Скорость подачи сырья и соотношение сырье : водяной пар задается перед началом проведения процесса. Продолжительность опыта при определенной скорости подачи сырья устанавливается с учетом необходимости получения продуктов пиролиза в достаточном для их исследования количестве.

Сырье перед смешением с водой и подачей в реактор осушается, проходя систему осушки (3), состоящую из трубок с хлористым кальцием и цеолитом NaA.

Процесс пиролиза осуществляется в кварцевом реакторе (9), что позволяет исключить влияние материала стенок на результаты эксперимента.

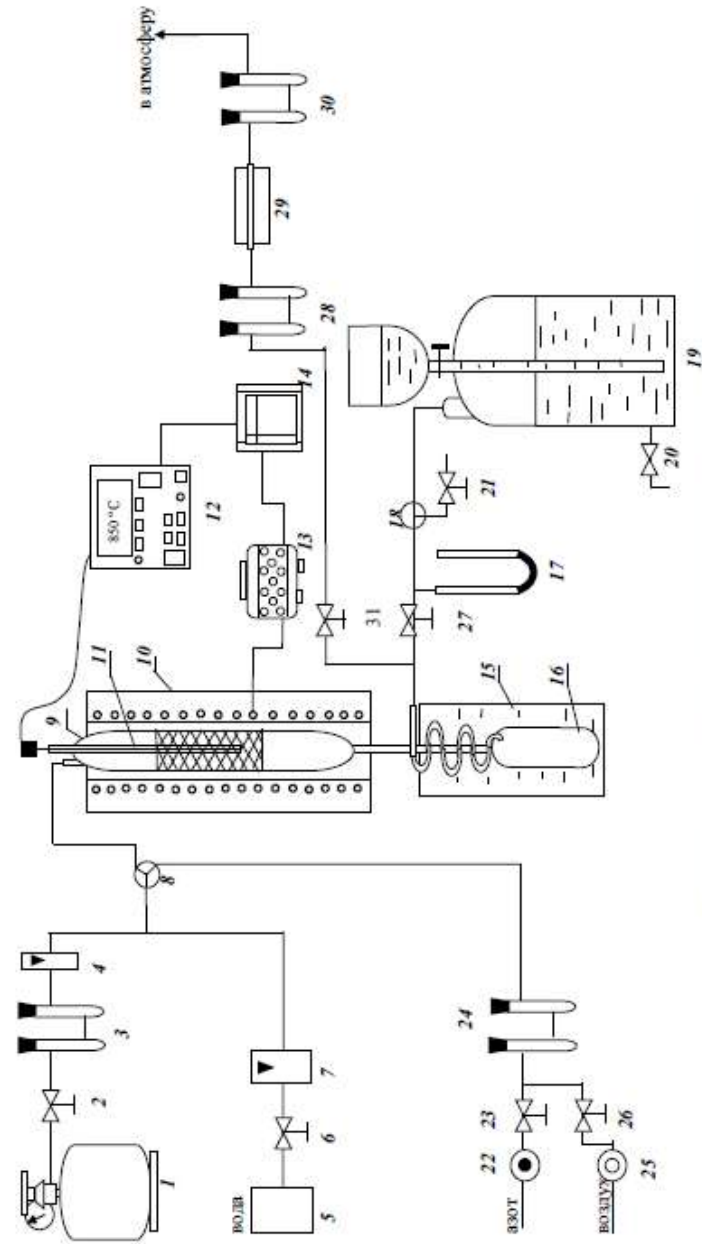


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки пиролиза

1 – бакон с сырьем; 2, 6, 20, 21, 22, 26, 27, 31 – регулятор расхода; 3, 24 – позолотительные трубки, заполненные хлористым кальцием; 4 – ротаметр; 5 – емкость с водой; 7 – дозатор; 8, 18 – трехходовой кран; 9 – кварцевый реактор; 10 – печь; 11 – термометр; 12 – контроллер; 13 – лабораторный трансформатор; 14 – магнитный пускатель; 16 – охлаждающая баня; 16 – приемник; 17 – манометр; 19 – газометр; 22, 25 – редуктор; 28, 30 – позолотительные трубки, заполненные хлористым кальцием и аскаритом; 29 – печь дожига.

Для проведения каталитического процесса пиролиза в реактор загружается $0,5 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-5} \text{ м}^3$ катализатора фракции $2,5 \times 10^{-4} - 5,0 \times 10^{-4} \text{ м}$. Средний диаметр гранул катализатора (d гранул) составляет $3,75 \times 10^{-4} \text{ м}$.

Кварцевый реактор помещен в круглую печь (10), имеющую электрообогрев и покрытую слоем асбестовой изоляции.

Температура реакционной зоны измеряется при помощи хромель-алюмелевой термопары (11) помещенной в термокарман кварцевого реактора. Постоянство заданной температуры обеспечивается использованием автоматической системы регулирования. Температуру в реакционной зоне поддерживает контроллер SURVECOR S 800 фирмы CORECI (12), представляющий собой микропроцессор со встроенным модулем установки и индикации измеряемых параметров. Управляющий сигнал от контроллера подается на электромагнитный пускатель (14), обеспечивающий по мере необходимости подключение или отключение нагревательного элемента печи. Для корректировки напряжения между электромагнитным пускателем и нагревательным элементом печи подключен регулирующий лабораторный трансформатор (13).

Определение давления в системе производим при помощи манометра (17).

Продукты превращений низкомолекулярных углеводородов из реактора поступают в приемник (16), помещенный в емкость со смесью соли и льда (15). Наличие интенсивного охлаждения продуктов реакции сводит к минимуму возможность продолжения реакции после реакционной зоны. Несконденсировавшиеся углеводороды собираются в откалиброванный газометр (19). Наличие в системе трехходового крана (18) позволяет отбирать часть газа на анализ.

В схеме предусмотрена подача азота через редуктор (22) и регулятор расхода (23) для продувки системы до и после проведения процесса в течении 10 минут со скоростью 0,3 л/ч, а также подача воздуха через редуктор (25) и регулятор расхода (26) для регенерации катализатора после проведения процесса в течении 2 часов при температуре 550°C со скоростью 1 л/ч. Азот и воздух перед подачей предварительно проходят систему осушки (24), состоящую из трубок с хлористым кальцием и цеолитом NaA.

При регенерации катализатора предварительно отсоединяются блок подачи сырья и воды, а также блок приемников. Продукты регенерации из реактора попадают в поглотительные трубки (28), заполненные хлористым кальцием и аскаритом, поступают из низ в печь дожиг (29), где происходит окисление CO в CO₂. Окись меди в печи дожиг предварительно окисляется в токе воздуха при температуре 300 – 450°C в течении 1 часа. Газы регенерации после печи дожиг проходят через контрольные трубки, заполненные хлористым кальцием и аскаритом (30). Количество кокса определяется по общему привесу трубок (28) и (30).

6. Подготовка установки к проведению процесса

6.1 Сборка установки и проверка ее герметичности

Безопасное и успешное выполнение лабораторной работы во многом зависит от того, насколько правильно и тщательно собрана установка. Прежде чем приступить к сборке установки следует проверить чистоту аппаратов, соединительных трубок, приемников, а также детально ознакомиться с их устройством и назначением. При сборке стеклянной аппаратуры особое внима-

ние следует обращать на то, чтобы избежать «напряжения» в отдельных частях прибора, вызывающего поломку аппарата.

Собирают установку в строгом соответствии со схемой, предоставленной на рисунке 1. Следует убедиться в правильности сборки и герметичности всех соединений установки. После этого установку дополнительно проверяют на герметичность вначале при небольшом разряжении, а затем при небольшом давлении. Для этого перекрывают все линии подачи сырья, воды, воздуха и азота и с помощью газометра или водоструйного насоса создают в установке разрежение (5 – 10 мм рт. ст.). По достижению указанной глубины разряжения установку отключают от газометра или водоструйного насоса и выдерживают в таком состоянии в течение 10 минут. Установку считают герметичной, если в течение этого времени при постоянной температуре показания манометра не изменились.

Если установка окажется негерметичной, то для обнаружения места неплотности проверяют последовательно герметичность отдельных ее частей и соединений, начиная от системы создающей разряжение. Для этого проверяемую часть отсоединяют от установки и отверстие на месте разъема плотно закрывают заглушкой. После обнаружения и устранения места неплотности установку еще раз в целом проверяют на герметичность под разряжением.

Затем по приведенной выше методике установку проверяют на герметичность под избыточным давлением (5 – 10 мм рт. ст.), которое создают грушей от пульверизатора или с помощью газометра, присоединив их на место прибора создающего разряжение. В течение 10 минут давление не должно снижаться. Если же герметичность не достигнута, то чтобы установить места про-

пуска можно, приготовив предварительно мыльный раствор, наносить его во время снижения давления на места стыков и соединений. Неплотность обнаружит себя мыльными пузырями.

После устранения всех неплотностей установки приступают к следующему этапу выполнения работы.

6.2. Расчет расхода сырья и воды

Расчет следует производить в соответствии с заданными преподавателем параметрами процесса пиролиза в лабораторных условиях (температура, условное время контакта, массовое соотношение водяной пар : сырье)

1. Рассчитываем суммарный объем паров сырья и воды ($\text{см}^3/\text{с}$):

$$Q_{\text{п}} = \frac{V_{\text{з.р.}}}{\tau}, \quad (8)$$

где $V_{\text{з.р.}}$ - объем зоны реакции, см^3 ; τ – условное время контакта, с.

2. Определяем общее количество сырья и водяного пара, подаваемое в реактор за один час (моль):

$$\sum N_i = \frac{Q_{\text{п}} \cdot 273 \cdot 3600}{22,4(273 + t)1000}, \quad (9)$$

где t – температура реакции, $^{\circ}\text{C}$

3. Рассчитываем мольное соотношение (n) вода : сырье:

$$n = \frac{N_{H_2O}}{N_C} = m \cdot \frac{M_C}{M_{H_2O}}, \quad (10)$$

где n , m - мольное и массовое соотношение вода : сырье;

N_{H_2O} , N_C - число моль воды и сырья соответственно;

M_{H_2O} , M_C - молекулярная масса воды и сырья соответственно.

4. Рассчитываем расход сырья и воды на входе в реактор (г-моль/час):

$$N_C = \frac{\sum N_i N_C}{N_C + N_{H_2O}}, \quad (11)$$

$$N_{H_2O} = \frac{\sum N_i N_{H_2O}}{N_C + N_{H_2O}} \quad (12)$$

5. Вычисляем расходы сырья и воды на входе в реактор (см³/час):

$$Q_V^C = \frac{N_C M_C}{d_C}, \quad (13)$$

$$Q_V^B = N_{H_2O} M_{H_2O} \quad (14)$$

После проверки всех расчетов преподавателем с его разрешения студенты приступают к проведению опытов.

6.3 Подготовка установки к испытанию и порядок проведения лабораторных исследований

После произведенного расчета устанавливаем подачу необходимого количества сырья и воды

Расход газообразного сырья задается с помощью редуктора давления РДФ-3Н и регулятора расхода (2) по ротаметру (4). Для наиболее точного расхода перед началом проведения процесса используется пенный расходомер с помощью которого секундометром определяют время, за которое мыльная пленка проходит расстояние между двумя отметками калиброванного объема бюретки. По результатам замера калибруют ротаметр и устанавливают необходимый расход сырья.

Расход воды устанавливается с помощью автоматического поршневого дозатора (7). Для этого сначала заполняется емкость (5) водой, устанавливают на дозаторе заданную скорость и, включив дозатор, по секундомеру определяют истинную скорость подачи воды. При необходимости проводят регулировку и затем соединяют с линией подачи воды.

Для проведения термического пиролиза в реактор загружается $2,0 \times 10^{-5} \text{ м}^3$ кварцевого стекла фракции $5 \times 10^{-4} - 7,0 \times 10^{-4} \text{ м}$

При проведении каталитического пиролиза в реактор загружается $0,5 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-5} \text{ м}^3$ катализатора фракции $2,5 \times 10^{-4} - 5,0 \times 10^{-4} \text{ м}$. Средний диаметр гранул катализатора (d гранул) составляет $3,75 \times 10^{-4} \text{ м}$.

После установления необходимого расхода сырья и воды взвешиваем приемник (16), соединяем его с системой и включаем обогрев печи (10). После проверки на герметичность, убедившись, что регуляторы расхода (27) перекрыт, а (31) открыт продуваем установку азотом. Азот подается с помощью редуктора (23) со скоростью 0,3 л/ч, установленной по ротаметру, в течение 10 минут. При помощи блока регулировки температуры устанавливаем температуру реакционной зоны на 10 – 15°C выше заданной и после ее достижения прекращаем подачу азота, перекрываем регулятор расхода (31), открываем регулятор (27) и начинаем подачу сначала воды, а затем сырья. В связи с тем, что после включения подачи сырья и воды установленная температура в реакторе всегда снижается, первые 5 – 15 мин газ пиролиза не собирают, а направляют в линию сброса. После стабилизации режима перекрывают линию сброса газа, соединяют систему включают секундомер и начинают следить за процессом.

По окончании опыта после получения продуктов пиролиза в достаточном для их исследования количестве, выключают вначале подачу сырья, а затем подачу воды и обогрев реактора. Фиксируют объем газов в газометре. Сливают содержимое приемника (16) в колбу с притертой пробкой (предварительно взвешенную), по возможности предварительно слив основную массу конденсата и взвешиваем образовавшиеся жидкие продукты реакции. На основании полученных данных составляют материальный баланс процесса (таблица 2).

Таблица 2 – Материальный баланс процесса пиролиза

Наименование продукта	Количество	
	см ³	% мас. на сырье
Взято: сырье		100
Всего		100
Получено: 1. газ 2. смола 3. кокс 4. потери		
Всего		100

Для регенерации катализатора после проведения процесса предусмотрена подача воздуха в течении 2 часов при температуре 550°C со скоростью 1 л/ч через редуктор (25) и регулятор расхода (26). Воздух перед подачей предварительно проходит систему осушки (24), состоящую из трубок с хлористым кальцием и цеолитом NaA.

При регенерации катализатора предварительно отсоединяются блок подачи сырья и воды, а также блок приемников. Продукты регенерации из реактора попадают в поглотительные трубки (28), заполненные хлористым кальцием и аскаритом, поступают из них в печь дожига (29), где происходит окисление CO в CO₂. Окись меди в печи дожига предварительно окисляется в токе воздуха при температуре 300 – 450°C в течении 1 часа. Газы регенерации после печи дожига проходят через контрольные трубки, заполненные хлористым кальцием и аскаритом (30). Количество кокса определяется по общему привесу трубок (28) и (30).

6.4 Методы анализа продуктов пиролиза

Целевым продуктом пиролиза является газ представляющий собой сложную смесь предельных и непредельных углеводородов. Газ пиролиза анализируют на хроматографе с детектором по теплопроводимости в два приема. В одной пробе определяют содержание неуглеводородных компонентов (H_2 , O_2 , N_2 , CO) и легких углеводородов (CH_4 , C_2H_6). Во второй пробе определяют содержание углеводородов ($C_1 - C_6$) Анализ компонентного состава газа в объемных и газовых процентах, а также в массовых процентах, пересчитанных на сырье пиролиза сводим в таблицу 3.

Таблица 3 – Характеристика продуктов пиролиза

Компоненты	Содержание, % об. на газ	Содержание, % масс.	
		на газ	на исходное сырье
Водород			
Кислород			
Азот			
Углекислый газ			
Метан			
Этан			
Этилен			
Пропан			
Пропилен			
Бутаны			
Бутилены			
Бутадиен			
C_5 и выше			

Жидкие продукты пиролиза взвешивают, добавляют к ним 1 г гидрохинона для предотвращения полимеризации непредельных и осторожно перегоняют из колбы Кляйзена. После отгонки фракции, выкипающей до 200°C, перегонку прекращают. Определяют массу отогнанной фракции и анализируют ее на содержание непредельных и ароматических углеводородов. Остаток в колбе Кляйзена относят к смолистым веществам. Если количество жидких продуктов недостаточно для определения вышеизложенных характеристик, проводят определение компонентного состава на хроматографе. По результатам проведенной работы студенты составляют материальный баланс.

Список использованной литературы

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М. Химия, 1981 г., с. 33 – 59.
2. Паушкин Я.М., Адельсон С.В., Вишнякова Т.П. Технология нефтехимического синтеза. М. Химия, 1975 г., ч. 1, с. 22 – 80.
3. Черных С.П. Новые процессы органического синтеза. М. Химия, 1989 г., с. 8 – 76.
4. Смидович Е.В. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. М. Химия, 1980 г., с. 48 – 124.
5. Проскуряков В.А., Драбкин А.Е. Химия нефти и газа. СПб. Химия, 1995 г., с. 299 – 327.
6. Бухаркин А.К. Каталитические свойства металлов и сплавов в процессе пиролиза углеводородов. – М.: Издательство «Техника», 2001. – 240 с.
7. Жагфаров Ф.Г. Разработка каталитического пиролиза углеводородного сырья: дис. ... д-ра техн. наук: 02.00.13. – Росс. гос. ун-т нефти и газа им. Губкина И.М. – М., 2005. – 236 с.
8. Лаврентьева Т.А. Разработка пентасилсодержащих катализаторов процесса пиролиза низкомолекулярных углеводородных фракций: дис. ... к-та техн. наук: 05.17.07. – Астраханский государственный технический университет. – Астрахань, 2006. – 185 с.
9. Мухленов И.П. Практикум по общей химической технологии. М. Высш. школа, 1979 г. с.76.
10. Смидович Е.В., Лукашевич И.П. Практикум по технологии переработки нефти. М. Химия, 1978 г. с. 78 – 150.
11. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии органического и нефтехимического синтеза. М.Химия 1982 г. с. 9 – 99.
12. Белов П.С., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Практикум по нефтехимическому синтезу. М. Химия, 1987 г. с. 48 – 57.

Пример оформления титульного листа лабораторной работы

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет» Институт нефти и газа	
ОТЧЕТ о научно-исследовательской работе по теме _____ _____	
Выполнил: студент гр. _____ (ФИО) « ____ » _____ 20__	
Научный руководитель: должность, ученая степень, звание _____ (ФИО) « ____ » _____ 20__	
Оценка полученная на защите « ____ » « ____ » _____ 20__	
Члены комиссии: _____ _____ (подпись, ФИО) _____ (подпись, ФИО)	
Астрахань 20__ г.	

