

Окислительное обессеривание углеводородного сырья

А. В. Анисимов, А. В. Тараканова

АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ АНИСИМОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии углеводородов нефти кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова. Область научных интересов: химия органических соединений серы, нефтехимия, супрамолекулярная химия.

АЛЛА ВАСИЛЬЕВНА ТАРАКАНОВА — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова. Область научных интересов: химия органических соединений серы, нефтехимия.

119991 Москва, Ленинские Горы, д.1, стр.3, Химический факультет МГУ, тел. (495)939-12-27,
E-mail: anis@petrol.chem.msu.ru

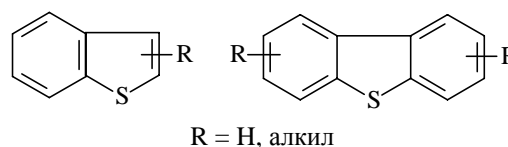
Ужесточение требований к содержанию серы в моторных топливах стимулирует поиск новых путей очистки углеводородного сырья от сернистых соединений и совершенствование существующих технологий процессов обессеривания. В большинстве развитых стран (Европа, США, Япония) в настоящее время содержание серы в моторных топливах ограничивается 50 ppm [1—5], а в Германии с 2001 года действует закон, запрещающий использовать моторное топливо с содержанием серы более 10 ppm.

Из дизельного топлива сера обычно удаляется с помощью гидрообессеривания при 350—450 °С и давления водорода 3 МПа в присутствии нанесенных на оксид алюминия Co-Мо- или Ni-Мо-катализаторов. Использование этой технологии позволяет снизить содержание серы в топливе до 300—500 ppm, для более глубокой очистки необходимо применять другие, уже безводородные технологии. Имеется довольно обширная литература по различным методам глубокого обессеривания углеводородного топлива, которая частично нашла свое отражение в обзорных статьях, опубликованных до 2005 г. [6—9]. В настоящей статье сделана попытка обобщить появившиеся за последние 5—6 лет новые данные по окислительному обессериванию моторных топлив, которое позволяет получать дизельное топливо, бензин и масла, удовлетворяющие современным требованиям. Многочисленная литература по гидрообессериванию, принципиально другому, восстановительному процессу, рассматриваться в данном обзоре не будет.

Окислительные системы, применяемые для превращения сернистых соединений

Основными классами сернистых соединений, содержащихся в нефтяных фракциях, являются тиолы, диалкил- и циклоалкилсульфиды, алкиларилсульфиды, а также гетероароматические соединения — производные тиофена. Сернистые соединения, которые необходимо удалить из фракций дизельного топлива, чтобы снизить содержание серы в них с 300—500 ppm до требуемого уровня в 10—50 ppm, представлены в основном бензо-

тиофеном, дибензотиофеном и их алкильными производными [10, 11].



Наиболее распространенным окислителем для превращения сернистых соединений нефтяных фракций в настоящее время является пероксид водорода [12] в сочетании с различными катализаторами. Этот окислитель в виде 30%-го водного раствора использовали для окисления дизельной фракции арланской нефти с содержанием серы 2,2% (масс.) с целью получения концентратов сульфоксидов [13]. Для окисления алкилароматических сульфидов до соответствующих сульфоксидов и сульфонов может использоваться пероксид водорода, образующий с солями переходных металлов пероксокомплексы, например, ванадия [14] или ниобия [15]. Реакция идет в двухфазной системе с высокими выходами, окислитель находится в водной фазе, а субстрат — в органической. Другой вариант окисления сернистых соединений дизельного топлива был предложен в работе [16], когда окисление пероксидом водорода проводилось в пенно-эмульсионном режиме в присутствии соединений металлов (Mo, V, W) с последующим каталитическим разложением сульфонов на диоксид серы и углеводород. Детальное исследование механизма окисления модельных нефтяных сернистых соединений (бутантиол, тиофенол, дифенилсульфид, бензотиофен, дибензотиофен) системой из пероксида водорода и муравьиной кислоты [17] в различных растворителях показало, что ароматичность органической матрицы влияет на кинетику реакции окисления. Скорость окисления хорошо описывается уравнением первого порядка и возрастает с ростом соотношения C/H в молекуле растворителя. Авторы полагают, что окисление тиолов и сульфидов представляет более сложный процесс, чем окисление бензо- и дибензотиофенов.

Для окисления дибензотиофена и его моно- и диалкильных производных были предложены различные окислительные системы, причем положение алкильных групп в диалкилбензотиофенах играет важную роль в их реакционной способности. Для диалкильных производных бензотиофенов обессеривание наиболее легко протекает на катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [18, 19]. При окислении бензотиофена, дибензотиофена, 4-метилдибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена действием *трет*-бутилгидропероксида на $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, максимальную активность в окислении дибензотиофена проявил катализатор, содержащий 16% молибдена, дальнейшее увеличение содержания металла в катализаторе уменьшало его каталитическую активность [20]. По реакционной способности при окислении на катализаторе 16% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ изученные сернистые соединения располагаются в ряд:

дибензотиофен > 4-метилдибензотиофен > 4,6-диметилдибензотиофен > бензотиофен

Интересным примером окисления бензотиофена и дибензотиофена до сульфонов в мягких условиях является реакция с пероксидом водорода в присутствии краун-эфиров без добавления каких-либо соединений металлов [21]. Энзиматическое окисление дибензотиофена, катализируемое ланказой в присутствии 2,2'-бис-(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой кислоты), сравнивали с окислением пероксидом водорода в присутствии фосфомолибденовой кислоты [22]. Константа скорости окисления дибензотиофена в присутствии энзима в 70 раз больше при 40 °С в системе гексан/этанол, чем в присутствии фосфомолибденовой кислоты, что свидетельствует об определенных преимуществах ферментативного способа окисления. С другой стороны, использование избытка пероксида водорода в присутствии фосфомолибденовой кислоты для обессеривания дизельного топлива с содержанием серы 342 ppm позволило за 3 ч при 60 °С получить образец топлива, практически не содержащий серы [22]. Из других биологических методов обессеривания топлив, содержащих производные бензотиофена, можно отметить способ, основанный на использовании термофильных бактерий *Mycobacterium* после предварительного гидрообессеривания топлива [23]. В этом случае сочетание этих двух методов позволяет понизить содержание серы в топливе на 86%.

Распространенными окислителями сернистых соединений нефти являются различные алкилгидропероксиды. Так, окисление сульфидов масляных фракций гидропероксидами *трет*-амила, *трет*-бутила и кумила в присутствии низших карбоновых кислот показало, что они могут быть использованы для получения концентратов сульфоксидов с выходами до 94% [12]. Для каталитического окислительного обессеривания смеси бензотиофена и дибензотиофена в декалине использовали растворимый в нефти окислитель — циклогексанонпероксид в сочетании с оксидом молибдена MoO_3 , нане-

сенным на макропористую катионообменную смолу со слабокислыми свойствами [42]. Авторам этой работы удалось достигнуть 100%-й конверсии дибензотиофена в дибензотиофенсульфон при 100 °С за 40 минут. Использование других растворимых в нефти алкилпероксидов позволило оценить их активность в окислительном обессеривании, которая падала в ряду:

циклогексанонпероксид > *трет*-амилгидропероксид > *трет*-бутилгидропероксид.

Авторы предложили механизм окисления, включающий в качестве первой стадии координацию алкилгидропероксида с MoO_3 на поверхности катионообменной смолы, в результате чего повышается электрофильность пероксидного кислорода [24]. Совсем недавно в качестве окислителя для глубокого обессеривания дизельного топлива был предложен феррат калия в соотношении с содержащейся в топливе серой $\text{K}_2\text{FeO}_4/\text{S}=7,0$. При начальной концентрации серы 457 ppm использование этого окислителя позволило авторам работы [25] при оптимальных условиях обессеривания довести степень удаления серы до 97% и снизить содержание серы с 457 до 15,1 ppm.

Окислительное обессеривание на гетерогенных катализаторах

Значительное распространение для удаления сернистых соединений из моторных топлив получили гетерогенные системы, состоящие из разнообразных твердых носителей (соли, оксиды, активированный уголь, цеолиты) и пероксидных окислителей (пероксид водорода или алкилгидропероксиды). Так, в работе [26] изучалось окисление пероксидом водорода на ванадиевом катализаторе модельных сернистых соединений: 2-метилтиофена, 2,5-диметилтиофена, бензотиофена, дибензотиофена, 4-метилдибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена. На примере модельного дизельного топлива, приготовленного из гексадекана и указанных сернистых соединений, было установлено уменьшение окислительной активности сернистых соединений в следующей последовательности:

4-метилдибензотиофен > 2-метилтиофен > 2,5-диметилтиофен > 4,6-диметилдибензотиофен.

Избыток окислителя вызывает повышенное образование воды, что, в свою очередь, тормозит окислительное обессеривание. Авторы справедливо делают вывод о необходимости ограничения количества добавляемого в реакционную смесь пероксида водорода.

трет-Бутилгидропероксид использовался в качестве селективного окислителя различных сераорганических соединений (метилфенилсульфид, дифенилсульфид, 4-метилдибензотиофен, 2,5-диметилтиофен) на гетерогенных катализаторах CoAPO-5 (APO -алюминофосфат, $\text{Cu}/\text{Al}=0,15$) и 15% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [27]. Скорость окисления сернистого соединения растет с увеличением электронной плотности на атоме серы и существенно выше на кобальтовом, чем на молибденовом катализаторе.

При высоких степенях превращения сернистых соединений сульфоны являются единственными продуктами окисления, тогда как при низких образуются также небольшие количества сульфоксидов. По данным спектроскопии в УФ и видимой областях частицы, участвующие в окислительно-восстановительной реакции, контролируют также лимитирующую стадию всего процесса [27]. Из других твердых носителей, использованных для окисления тиофеновых соединений пероксидом водорода, можно отметить силикат титана (TS-1) [28]. На ход окисления тиофена при 60 °С влияет наличие кристаллической структуры TS-1 и обработка носителя HCl. Оксиды марганца и кобальта, нанесенные на Al₂O₃, также катализируют окисление воздухом сернистых соединений, присутствующих в дизельном топливе, при 130—200 °С и атмосферном давлении [29]. При последующей экстракции продуктов окисления полярным растворителем содержание серы в дизельном топливе снижается до 40—60 ppm. Сравнение с данными по гидрообессериванию показывает, что наиболее активные сернистые соединения в этом процессе также проявляют высокую активность и в окислительном обессеривании.

Высокая степень удаления серы (98%) была достигнута в мягких условиях действием пероксида водорода в присутствии полимолибдатов, нанесенных на Al₂O₃ [30]. Контроль за приготовлением катализатора методами ИК, КР, РСА, ³¹P и ²⁷Al ЯМР показал, что в процессе синтеза происходит разложение катализатора, на его поверхности образуются гепта- и октамолибдаты, а также фосфат-ионы [30]. Эффективным катализатором окислительного обессеривания дизельного топлива газолитина является 0,06% Ag/TS-1, приготовленный методом пропитки. В его присутствии при действии водного раствора пероксида водорода содержание серы в топливе снизилось с 136,5 мг/л до 18,8 мг/л после 4-часовой обработки [31].

Из титансодержащих катализаторов, активных в окислительном обессеривании дизельного топлива пероксидом водорода, можно также отметить предложенный китайскими авторами Ti/HMS, который проявляет высокую активность в окислении диметилбензотиофена [32]. Степень удаления диметилбензотиофена из модельной смеси с *n*-октаном составила 90%, а содержание серы в дизельном топливе было снижено при 333 К с 226 до 23 ppm при мольном соотношении H₂O₂/S = 4:1.

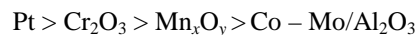
Молибденсодержащие катализаторы являются одними из самых эффективных гетерогенных систем для окислительного обессеривания дизельного топлива. Ряд таких каталитических систем был предложен недавно мексиканскими учеными [33], которые исследовали окислительное обессеривание действием пероксида водорода в присутствии Mo/γ-Al₂O₃. Активность катализатора в удалении серы зависит главным образом от присутствия гепта- и октамолибдатов на его поверхности и от добавления фосфатов. Использование такого катализатора при 333 К позволяет снизить содержание серы в топливе с 320 до 10 ppm. Одной из ключевых стадий

предлагаемого авторами механизма окислительного обессеривания является образование гидропероксидомолибдатных фрагментов на поверхности катализатора с последующим их взаимодействием с производными диметилбензотиофена и окислением последних до сульфонов [33].

Распространенным носителем для гетерогенного окислительного обессеривания является активированный уголь [34, 35]. Его применение позволяет удалить из газообразного топлива сероводород при 150 °С окислением кислородом воздуха [34], а также осуществить окислительное обессеривание дизельного топлива действием пероксида водорода [35]. Чем выше адсорбционная способность активированного угля, тем выше его активность в окислении диметилбензотиофена, добавление муравьиной кислоты ускоряет окисление. Использование такой системы позволяет понизить содержание серы в дизельном топливе с 800 до 142 ppm. Дополнительная адсорбционная обработка топлива активированным углем понижает содержание в нем серы до 16 ppm.

Активированный уголь для окислительного обессеривания дизельного топлива пероксидом водорода был также использован в работе [36], где авторам удалось удалить 98% серы с потерями, не превышающими 3,5%. Эффективными в окислении диметилбензотиофенов и окислительном обессеривании кислородом воздуха дизельного топлива являются системы из ионов металла и альдегидов [37, 38]. Ацетаты кобальта(II), никеля(II) или марганца(II) в присутствии *n*-октанала и *n*-гексанала обеспечивают 99% конверсию диметилбензотиофена в сульфид за 15 мин при 40 °С. Сочетание окисления с адсорбцией на Al₂O₃ или SiO₂ и экстракцией полярным растворителем позволяет достичь степени удаления серы из топлива более 97% [37]. Приготовленные из ацетатов Co и Mn нанесенные катализаторы Co/Al₂O₃ и Mn/Al₂O₃ в присутствии альдегидов обеспечивают достаточно высокую активность в окислении диметилбензотиофена (до 62%) системой кислород/альдегид [38]; в то же время никелевый катализатор Ni/Al₂O₃, также приготовленный из ацетата никеля, не проявил активности в этой реакции.

Использование в работе [39] различных твердых катализаторов для окислительного обессеривания дизельного топлива пероксидом водорода позволило установить следующий ряд их активностей:



Различные оксиды марганца, Mn₃O₄, Mn₂O₃ и MnO₂, имеют примерно равную активность, независимо от концентрации пероксида водорода. Авторы полагают, что каталитическое разложение H₂O₂ конкурирует с окислительным обессериванием, но все же за короткое время (до 10 мин) можно достигнуть 60—70%-й конверсии тиофена [39]. Высокую каталитическую активность в окислении сульфидов до сульфоксидов *трет*-бутилгидропероксидом проявляет ацетилацетонатный комплекс ванадия VO(acac)₂, нанесенный на TiO₂ [40]. По данным этих же авторов, использование по отдельности TiO₂ и VO(acac)₂ позволяет достичь той же степе-

ни конверсии сульфида (99%), но с большим (до 44%) содержанием сульфона в продуктах окисления.

Гетерогенная система на основе молекулярных сит SBA-15, содержащая фосфомолибденовую кислоту $H_3PW_{12}O_{40}$, была использована в окислительном обессеривании *трет*-бутилгидропероксидом модельного топлива, составленного из изооктана и бензотиофена [41]. Эта система, действуя как катализатор и адсорбент одновременно, может удалять из топлива до 90% дибензотиофена в одну стадию. Изучение катализатора методом ИК спектроскопии показало, что на его поверхности в ходе десульфуризации возникают интермедиаты с пероксидными фрагментами [O—O]. Хорошие результаты в окислении производных бензотиофена показал мезопористый титансиликатный катализатор TS-1, представляющий собой упакованные нанокристаллы [42]. Катализатор получали методом нанокастинга нанопористого углерода СМК-3. В сравнении с обычным мезопористым титансиликатом TS-1 нанокристаллический катализатор проявляет более высокую активность в окислении тиофена и диметилбензотиофенов пероксидом водорода.

Для окислительного обессеривания синтетического дизельного топлива действием H_2O_2 при атмосферном давлении и 60 °С пригодны нанесенные ванадиевые катализаторы V_2O_5/Al_2O_3 и V_2O_5/TiO_2 [43]. Присутствие в топливе азотсодержащих соединений препятствует адсорбции на поверхности катализаторов дибензотиофена, при этом активность катализатора в зависимости от типа содержащихся в топливе азотистых соединений уменьшается в следующей последовательности:

хинолин > индол > карбазол.

Адсорбционные методы окислительного обессеривания

Эффективность окислительного обессеривания углеводородного топлива существенно повышается, когда за процессом окисления следует адсорбция продуктов окисления на твердом адсорбенте. Так, гетерогенная система на основе модифицированного алюмосиликата была использована в качестве адсорбента для обессеривания и деазотирования модельного топлива, составленного из *n*-тетрадекана и ксилолов, и содержащего дибензотиофен, анилин, индол и карбазол [44]. Адсорбция N- и S-содержащих соединений на поверхности адсорбента происходит с образованием комплексов с переносом заряда и подавляется присутствием в топливе ароматических углеводородов. Максимальная степень удаления азот- и серосодержащих соединений 62,5% была достигнута сочетанием окисления с процессом адсорбции продуктов окисления на поверхности адсорбента. В работе [45] использование силикагеля для адсорбции продуктов окисления прямогонной дизельной фракции и газойля каталитического и термического крекинга пероксидом водорода в присутствии смеси серной и уксусной кислот позволило снизить содержание серы в топливе с 482 ppm до 50 ppm.

Адсорбционное обессеривание модельных дизельных топлив с содержанием органической серы 500 мг/г в виде тиофена, тетрагидротиофена и 4,6-диметилбензотиофена было осуществлено в статической системе и в проточном реакторе на цеолите, обработанном раствором гексафторогаллатом аммония и содержащем ионы галлия [46]. По данным авторов этой работы арены и олефины тормозят адсорбцию сернистых соединений, величина которой для тиофена меньше, чем для тетрагидротиофена и 4,6-диметилдибензотиофена.

Окислительное обессеривание легкого газойля с содержанием серы 39 ppm в присутствии гетерогенного катализатора 16% MoO_3/Al_2O_3 было осуществлено действием *трет*-бутилгидропероксида [47]. Окислительная активность сернистых соединений в топливе возрастает, когда соотношение O/S увеличивается до 15, при дальнейшем росте соотношения она слабо снижается. Для каждого индивидуального соединения — дибензотиофена, 4,6-диметилдибензотиофена и C_3 -дибензотиофена окисление представляет собой реакцию первого порядка с энергией активации ~32 кДж/моль. Последующая адсорбционная обработка обессеренного окислением топлива снижает содержание серы до 5 ppm и ниже. Деазотирование с помощью этой методики позволяет снизить содержание азота в топливе с 13,5 до 0,8 ppm [47].

Сочетание пероксидного окисления сернистых соединений в моторном топливе в присутствии гетерогенных носителей с последующим адсорбционным удалением продуктов окисления описано также в ряде патентов [48, 49]. В качестве гетерогенных катализаторов использовали твердые кислотные катализаторы и/или активированный уголь, катализаторы содержат оксид переходного металла. Кислотный катализатор выбирают из следующей группы соединений: сульфат циркония, сульфат алюминия, сульфатированный оксид олова, оксид железа, молибдат циркония и молибдат оксида олова [49]. Метод адсорбционного обессеривания на адсорбенте $Ni/SiO_2-Al_2O_3$ был использован для удаления серы из реактивных топлив с исходным содержанием серы 736 и 380 ppm [50]. Предварительное удаление из топлива следов 2,3,7-триметилбензотиофена улучшило адсорбционную способность адсорбента в 2,5 раза. Авторы работы достигли оптимальной адсорбционной емкости адсорбента в 10 мг S/г при размере его частиц 0,15—0,25 мм без создания дополнительного давления при элюировании растворителя через слой адсорбента.

Эффективность окислительного обессеривания, представляющего собой сочетание каталитического окисления сернистых соединений молекулярным кислородом в присутствии гетерогенного катализатора и адсорбции на активированном угле в мягких условиях (25 °С) была также продемонстрирована в работе [51]. Более активными, по данным авторов, являются бензотиофены с объемными алкильными заместителями; преимуществом такой системы является отсутствие необходимости проводить окисление в двухфазной системе вода—моторное топливо.

Для глубокого обессеривания дизельного топлива с содержанием серы 1786 ppm при 373 К был использован алюмосиликатный адсорбент МСМ-41 с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100, 50 и 30) [52]. Адсорбционная способность сернистых соединений уменьшается с возрастанием мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в адсорбенте, а эффективность удаления серы составляет 95% на адсорбенте с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ на начальной стадии и дополнительно 75% после совокупного объема истечения элюента 17 мл. Повышение температуры является негативным фактором, а присутствие ионов Cu^+ положительно воздействует на процесс адсорбции вследствие образования π -комплексов между сернистыми соединениями и ионами меди [52]. Пероксидное окисление модельных сернистых соединений: тиофена, 2-метилтиофена, бензотиофена, дибензотиофена, 4-метилдибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена и окислительное обессеривание дизельного топлива были проведены действием *трет*-бутилгидропероксида в присутствии гетерогенного катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в статическом реакторе [53]. Этот катализатор обладает высокой активностью, но постепенно дезактивируется из-за выщелачивания металла и адсорбции сульфонов. Аналогичная методика была использована для обессеривания сырой нефти [54], она основана на применении смеси алкилгидропероксида, кислоты и порошкообразного оксида железа. В ходе процесса образуется пероксиокислота и гидроксильные радикалы, присутствие которых обусловлено наличием оксогидроксида железа, обладающего, по мнению авторов работы, особым сродством к углеводородной среде.

Окислительное обессеривание в жидкой фазе

Для жидкофазного окислительного обессеривания наиболее распространенным окислителем является пероксид водорода, который используется в сочетании с соединениями различных переходных металлов. В работе [55] была применена двухфазная система с межфазным переносчиком, представляющим собой связанные с железом тетраамаидомакроциклические лиганды Fe-TAML. Реакцию проводят в слабощелочной среде с использованием *трет*-бутанола в качестве растворителя для сольubilизации дибензотиофенов и продуктов их окисления. Метод позволяет удалить после дополнительной обработки силикагелем до 75% серы из исходного топлива. В ходе процесса происходит окисление алкилбензо- и алкилдибензотиофенов системой Fe/TAML/ H_2O_2 , которая ускоряет адсорбцию сернистых соединений на силикагеле. Окислительная система из Na_2WO_4 , 30% H_2O_2 и уксусной кислоты также пригодна для обессеривания дизельного топлива в двухфазных условиях [56], при 70 °С менее чем за 1 час общее содержание серы в модельном образце топлива, содержащем дибензотиофен и 4,6-диметилдибензотиофен, снизилось с 1100 до 40 ppm. Для окислительного обессеривания легкого газойля с содержанием серы 1,35%, вакуумного газойля с содержанием серы 2,17% и модельных сернистых соединений — производных тиофена, бензо-

тиофена и дибензотиофена — была использована смесь пероксида водорода и муравьиной кислоты [57], содержание серы снизилось до 0,01% (масс.). Экстракционное удаление сернистых соединений диметилформамидом более эффективно для продуктов окисления, чем для исходных производных тиофена. Аналогичная окислительная система — пероксид водорода в присутствии 96%-ной муравьиной кислоты в стехиометрическом количестве по отношению к сернистым соединениям, была использована для очистки дистиллятов маловязких и средневязких масляных фракций сернистой Западно-Сибирской нефти [56]. После дополнительной очистки оксида N-пирролидоном содержание серы в масляных фракциях снижалось в 3 раза.

Высокую активность в окислении сульфидов дизельной фракции нефти 30%-м пероксидом водорода проявили пероксокомплексы молибдена, содержащие в координационной сфере в качестве лигандов по две молекулы сульфоксида [59, 60]. Максимальная глубина превращения сульфидов в сульфоксиды составляла 78%, если в качестве источника металла использовался нафтенат молибдена. Недостатком этого метода является безвозвратная потеря катализатора в результате его частичного растворения в органической фазе. Близка по эффективности окисления сульфидов масляных фракций до сульфоксидов система из 30%-го пероксида водорода и различных органических и минеральных кислот, из которых наиболее активна муравьиная кислота [59].

Для окисления дибензотиофена, 4-метилдибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена была использована смесь изомасляный альдегид/кислород [61] без металлического катализатора. Эффективность этой системы в сочетании с экстракцией полярным растворителем была продемонстрирована на примере окислительного обессеривания дизельного топлива с содержанием серы 448 ppm. Этим способом в двухфазной системе содержание серы было снижено до 77 ppm, а при дальнейшем пропускании образца окисленного топлива через колонку с силикагелем содержание серы в нем было доведено до 31 ppm.

Для окислительного обессеривания дизельного топлива успешно использовали систему из пероксида водорода и кислого катализатора — муравьиной или уксусной кислоты, с последующей экстракцией продуктов окисления ацетонитрилом [62]. Проведение окисления при 50 °С и атмосферном давлении обеспечивает удаление до 92% находящейся в топливе серы. Простая экстракция топлива ацетонитрилом без предварительного окисления не позволяет удалить более 45% серы, при этом также экстрагируется и часть ароматических углеводородов. Скорость окисления дибензотиофена до сульфона растет с повышением температуры, при 20 °С остается неокисленным до 70% дибензотиофена за 90 минут, тогда как при 80 °С — только 6%. Однако такую повышенную температуру авторы не рекомендуют, поскольку при этом окисляются многие полезные компоненты топлива. Муравьиная кислота оказывает больший эффект на процесс окисления, чем соляная и уксус-

ная кислоты. Сочетание окисления и экстракции позволяет снизить содержание серы в дизельном топливе при 50 °С и атмосферном давлении на порядок: с 1044 до 100 ppm, степень удаления серы составляет 92%. Авторы предлагают использовать этот метод глубокого обессеривания как дополнение к гидроочистке для максимального полного удаления серы. Тот же подход был использован и для обессеривания вакуумного газойля, когда для окисления был взят пероксид водорода в смеси с уксусной кислотой, далее продукты окисления экстрагировали водным раствором ацетонитрила [63]. При 50—100-кратном избытке пероксида водорода остаточное количество серы в газойле через 6 часов составляло 57%, достигая минимального значения через 30 ч. Максимальная степень обессеривания (89%) была достигнута при сочетании окисления с процессом экстракции водным 84%-м раствором ацетонитрила. Сравнивая эффективность процессов гидроочистки и окислительного обессеривания, авторы отмечают преимущество последнего: значительно более мягкие условия и большую реакционную способность к окислению вакуумного газойля по сравнению с более легкими фракциями.

Высокой степени очистки дизельного топлива от сернистых соединений можно достичь в мягких условиях в эмульсионной системе вода в масле, составленной из дизельной фракции, 30% пероксида водорода и электрофильного катализатора $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_4 [H_2NaPW_{10}O_{36}]$ [64, 65]. С помощью этого метода в сочетании с экстракцией можно снизить содержание серы в дизельном топливе с 500 до 1 ppm, а в прямогонном газойле — с 312 до 1 ppm. В этом случае амфифильный компонент служит не только катализатором окисления, но и эмульгатором, стабилизирующим капли эмульсии [65].

Другой вариант двухфазной безводной системы из ацетонитрила и смеси *n*-октана и *n*-декана, был использован для окисления бензотиофена до бензотиофенсульфона [66]. Изучение равновесия в этой системе показало ее потенциальную применимость для количественного окисления сернистых соединений и окислительного обессеривания различных видов моторных топлив. Сочетание окисления и последующей экстракции эффективно и на первой стадии очистки дизельного топлива при действии 30% H_2O_2 в присутствии гетерогенного катализатора WO_3/ZrO_2 , содержащего 15% вольфрама [67]. Проведение первой стадии в статическом реакторе при 333 К и атмосферном давлении с последующей экстракцией полярным растворителем продуктов окисления позволяет снизить содержание серы в дизельном топливе с 320 до 90 ppm.

Интересная система существенного снижения содержания серы в топливе только экстракцией, была предложена в работе [68]. Пятикратная экстракция модельного топлива с исходным содержанием серы 400 ppm смесью 70% ДМФА и 30% H_2O_2 в присутствии комплекса $Ru(NH_3)_5(H_2O)^{2+}$ переводит последний при взаимодействии с тиофеновыми производными (Tf) в

комплекс $Ru(NH_3)_5(Tf)^{2+}$; при этом содержание серы в топливе снижается до 25 ppm.

Двухфазная система, состоящая из моторного топлива, смеси муравьиной кислоты, H_2O_2 и четвертичной аммонийной соли в качестве межфазного катализатора, была использована для обессеривания дизельного топлива в работе [69]. Авторы полагают, что, если количество межфазного катализатора превышает 0,0019 моль/л, четвертичная аммониевая соль может переносить полярный фрагмент окислителя $[HCOO^-]$ в неполярную органическую фазу; в процессе переноса образуется комплекс $[HCOO-Q-x]$, который уменьшает полярность окислителя и кажущуюся энергию активации процесса. На основе кинетических данных был сделан вывод о псевдопервом порядке реакции.

Другие методы окислительного обессеривания

Обессеривание ионными жидкостями

В последние годы для обессеривания различных видов моторных топлив был предложен метод экстракции сернистых соединений ионными жидкостями (ИЖ) [9]. Особенно эффективны ионные жидкости, которые содержат ионы $Cu(I)$ и $Ag(I)$, ввиду их значительной склонности к образованию π -комплексов с тиофеновыми производными [70]. Для обессеривания модельного топлива использовали ионные жидкости, полученные взаимодействием 1-бутил-3-метилимидазолийхлорида с безводным порошкообразным $CuCl$, содержащие в качестве анионов частицы $CuCl_2^-$, $Cu_2Cl_3^-$ и $Cu_3Cl_4^-$, устойчивые к действию влаги и стабильные на воздухе [71]. Эти системы показали высокую обессеривающую способность при очистке бензина. Например, после его экстракции ионной жидкостью $BMImCu_2Cl_3$ степень удаления сернистых соединений достигала 23%, тогда как с помощью ионной жидкости состава $BMImBF_4$ эта же величина не превышала 11%. Соединения с высокой комплексообразующей способностью, растворенные в бензине, тормозят экстракцию сернистых соединений ионными жидкостями и снижают степень удаления серы. Как правило, сами ионные жидкости без окислителя не позволяют достичь высокой степени удаления серы. Например, пероксовольфрамовые и пероксомолибденовые комплексы $[WO(O_2)_2 Phen H_2O]$ и $[MoO(O_2)_2 Phen]$, (где Phen — 1,10-фенантролин), иммобилизованные в ионные жидкости (1-метил-3-бутилимидазолий гексафторфосфат, 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат, 1-*n*-октил-3-метилимидазолий гексафторфосфат и тетрафторборат), только экстрагируют дибензотиофен, но не активны в его окислении [72]. Добавление 30% H_2O_2 в ионную жидкость создает условия для каталитического окисления и экстракции, и степень удаления общей серы повышается до 99%. В отсутствие ионной жидкости такие фенантролиновые комплексы не позволяют достичь степени удаления серы выше 50%, что указывает на преимущества метода, сочетающего каталитическое окисление и экстракцию. Исследование

экстракционной способности N-метил-N-метилимидазолий диметилфосфата [ММIM][DMP] и N-бутил-N-метилимидазолий дибутилфосфата [ВМIM][DBP] в широком диапазоне концентраций серы в дизельном топливе показало, что растворимость дибензотиофена и бензотиофена в водных растворах ионных жидкостей при 25 °С меняется в следующем порядке:



При этом дибензотиофен растворяется лучше бензотиофена [73]. Из испытанных ионных жидкостей наиболее подходит для обессеривания топлива [EMIM][DEP], которая обладает относительно высокой способностью к удалению серы, низкой растворимостью в топливе и мало влияет на другие свойства топлива. Интересным представляется использование для обессеривания бензинов ионных жидкостей, синтезированных из органических кислот (муравьиная, уксусная и бензойная) и азотистых оснований (анилина, пиперидина и диэтиламина) [74]. После трехкратной экстракции бензина каталитического крекинга указанными ионными жидкостями содержание серы в бензине было снижено с 240 до 30 ppm, а содержание ароматических углеводородов с 26 до 14%. Ионные жидкости могут повторно использоваться для обессеривания после регенерации их из экстракта обработкой избытком низкокипящих парафинов. Высокая эффективность ионных жидкостей для обессеривания дизельного топлива была продемонстрирована на примере использования ИЖ, содержащих в качестве катиона 1-бутилметилимидазолий, а в качестве анионов — тетрафторборат, гексафторфосфат, октилсульфат, этилсульфат и диметилфосфат [75]. Предложенная технологическая схема, содержащая ступени экстракции и регенерации ионной жидкости, обеспечивает снижение содержания серы в дизельном топливе с 500 до 10 ppm.

Алкилирование

Эффективным методом обессеривания бензина является алкилирование низкомолекулярных тиофенов (3-метилтиофен) алкенами (2-метил-2-бутенол) в присутствии кислотных катализаторов: 12-фосфоровольфрамовой и 12-кремниевольфрамовой кислот, нанесенных на силикагель, с последующей дистилляцией топливной фракции [76]. Побочными процессами при таком методе являются крекинг и отравление катализатора, последнее связано с наличием в топливе небольших количеств азотсодержащих соединений и зауглеживанием катализатора.

Электрохимическое обессеривание

Глубокое обессеривание дизельного топлива может быть эффективно осуществлено при сочетании электрохимического каталитического окисления с экстракцией продуктов окисления [77].

Другой подход к обессериванию с использованием электрохимического каталитического окисления на сложном аноде в проточном реакторе описан в работе

[78]. Анод активировался оксидом церия, нанесенным на активированный уголь SeO_2/C , электролитом служил водный раствор нитрата церия, а медная пластина служила катодом в электрохимической реакции. Оптимальными условиями обессеривания являются напряжение в ячейке 3,2 В, концентрация $Se(NO_3)_4$ 0,08 моль/л, загрузка SeO_2 5% (масс.) и объемная скорость истечения 300 мл/мин. В этих условиях содержание серы в топливе снижается с 310 до 50 ppm.

Плазменное обессеривание

Эффективным методом окислительного обессеривания является воздействие плазмы на органические соединения в жидкой фазе, особенно когда в плазму добавляется кислород [79, 80]. Преимуществом жидкофазного метода перед газофазным является то, что охлаждающая жидкость может обеспечить быстрое гашение первичных продуктов и подавить побочные процессы [81]. Соотношение потока кислорода и мощности плазмы является главным фактором, воздействующим на процесс обессеривания при -85 °С; при подходящих условиях степень обессеривания достигает 99% по тиолам и 79% по тиофенам [82]. Построенная кинетическая модель плазменного окислительного обессеривания показывает, что реакция плазмы в жидкой фазе является газобразной реакцией в особых условиях. В предложенном авторами работе механизме окислительного плазменного обессеривания ключевой стадией является электронный перенос на молекулу кислорода и образование тиольных и алкильных радикалов при электронном ударе по молекуле тиола, сульфида или тиофена [82].

Озонирование

Среди других методов окислительного воздействия на различные виды углеводородного сырья следует отметить обессеривание тяжелых фракций нефти озонированием и радиолизом [83]. Этот метод позволяет не только разрушить конденсированные сернистые соединения и полиареновые структуры, но и получать на их основе высокоэффективные эмульгаторы [84, 85]. Предварительный озонлиз исходного сырья может интенсифицировать процесс гидроочистки дизельных топлив. Сравнение результатов гидроочистки озонированной и неозонированной прямогонной дизельной фракции показывает эффективность предварительной обработки сырья озоном. Так, общее содержание серы в топливе после гидроочистки озонированной дизельной фракции в три раза меньше — 0,032% (масс.), чем при гидроочистке неозонированной фракции — 0,099% (масс.). Аналогичный результат был получен и для полициклических ароматических углеводородов, содержание которых в топливе после озонлиза и гидроочистки составляло 1,5% против 2,2% (масс.) для прямогонной фракции [83]. Предварительное озонирование бензиновой и дизельной фракций позволяет при последующей переработке на цеолитном катализаторе типа ZSM-5, содержащем 70% (масс.) цеолита ($SiO_2/Al_2O_3 = 60$) и 30% (масс.) оксида алюминия при 320—460 °С получать

топливо с октановым числом выше 90 и содержанием аренов 56—49% и 61—52% соответственно [86].

Ультразвуковая обработка

Ультразвуковая обработка дизельной фракции в присутствии водного раствора пероксида водорода и четвертичной аммониевой соли в качестве межфазного катализатора снижает содержание серы в топливе до уровня менее 0,25% [87, 88]. Побочного образования 2- и 3-бензотиофенсульфонов можно избежать, используя фторсодержащий межфазный катализатор [87]. При ультразвуковой обработке дизельного топлива в присутствии водного раствора пероксида водорода образуются три слоя: окисленное дизельное топливо (верхний слой), остаток (нижний слой) и водный слой (средний). Остаток составляет менее 1% от всего топлива и содержит около 2% серы [88]. При окислительном обессеривании степень извлечения серы не превышает 66% за 2,5 ч [89, 90], сочетание ультразвуковой обработки с окислительным обессериванием позволяет достигать степени удаления серы свыше 99% за несколько минут [88] с выходом очищенного топлива 87%.

Обессеривание в сверхкритической воде

Обессеривание дизельного топлива может также проводиться с использованием сверхкритической воды [91—94], которая при температурах выше 250 °С ведет себя подобно органическим апротонным растворителям [95]: ее плотность, диэлектрическая проницаемость и способность к образованию водородных связей существенно уменьшаются. Обессеривание сульфонов в сверхкритической воде при 380 °С в течение 1 ч в присутствии KF и CsF происходит практически с количественным превращением дифенилсульфона и дибензотиофенсульфона [96] в 2-гидроксидифенил и фенол соответственно.

Представленный в статье материал показывает, что окислительное обессеривание различных видов моторных топлив может служить как логичным дополнением к крупнотоннажному процессу гидроочистки, так и использоваться в качестве самостоятельного метода глубокой сероочистки. Принимая во внимание, что для эффективного жидкофазного окислительного обессеривания требуются значительные количества пероксида водорода и органических растворителей для экстракции продуктов окисления, можно рассчитывать на использование этого метода лишь в масштабах, не превышающих объемы процесса гидроочистки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 06-03-32367).

ЛИТЕРАТУРА

- Shin S., Yang H., Sakanishi K., Mochida I., Grudoski D.A., Shim J.H. Appl. Catal. A: General, 2001, v. 205, № 1-2, p. 101—108.
- Yoshimura Y., Yasuda H., Sato T., Kijima N., Kameoka T. Ibid., 2001, v. 207, № 1-2, p. 303—307.
- Bihan L.L., Yoshimura Y. Fuel, 2002, v. 81, № 4, p. 491—494.
- Turaga U.T., Ma X., Song C. Catal. Today, 2003, v. 86, № 1-4, p. 265—275.
- Segawa K., Takahashi K., Satoh S. Ibid., 2000, v. 63, № 2-4, p. 123.
- Babich I.V., Moulijn J.A. Fuel, 2003, v. 82, № 6, p. 607—631.
- Song C. Catal. Today, 2003, v. 86, № 1-4, p. 211—263.
- Шарунов А.Х., Нугматуллин В.Р. Нефтехимия, 2005, т. 45, № 6, с. 403—410.
- Асланов Л.А., Анисимов А.В. Там же, 2004, т. 44, № 2, с. 83—88.
- Meille V., Shulz E., Lemaire M., Vrinat M. Appl. Catal. A: General, 1999, v. 187, № 2, p. 179—186.
- Shulz H., Bohringer W., Waller P., Ousmanov F. Catal. Today, 1999, v. 49, № 1-3, p. 87—97.
- Шарунов А.Х., Нугматуллин В.Р., Нугматуллин И.Р., Закиров Р.В. Химия и технол. топлив и масел, 2006, № 6, с. 45—51.
- Шарунов А.Х., Нугматуллин В.Р., Нугматуллин И.Р., Закиров Р.В. Там же, 2002, № 3, с. 41—43.
- Anisimov A.V., Fedorova E.V., Lesnugin A.Z., Senyavin V.M., Aslanov L.A., Rybakov V.B., Tarakanova A.V. Catal. Today, 2003, v. 78, p. 319—332.
- Фам Винь Тхай, Тараканова А.В., Костюченко О.В., Тарасевич Б.Н., Куликов Н.С., Анисимов А.В. Химич. технол., 2007, т. 8, № 12, с. 534—537.
- Шарунов А.Х., Нугматуллин В.Р., Химия и технол. топлив и масел, 2005, № 4, с. 42—43.
- De Fillipis P., Scarsella M. Energy and Fuels, 2003, v. 17, № 6, p. 1452—1455.
- Kilanowski D.R., Teeuwen H., Gates B.C., Beer V.H.J.D.; Shuit G.C.A., Kwart H. J. Catal., 1978, v. 55, № 2, p. 129—137.
- Houalla M., Broderick D.H., Sapre A.V., Nag N.K., de Beer V.H.J. Ibid., 1980, v. 61, № 2, p. 523—527.
- Wang D., Qian E.W., Amato H., Okata K., Ishihara A., Kabe T. Appl. Catal. A: General, 2003, v. 253, № 1, p. 91—99.
- Анисимов А.В., Тараканова А.В., Фам Винь Тхай, Куликов Н.С., Селезнев А.А. Нефтехимия, 2007, т. 47, № 2, с. 1.
- Villasenor F., Loera O., Campero A., Viniestra-Gonzalez G. Fuel Proc. Technol., 2004, v. 86, № 1, p. 49—59.
- Fu Li Li, Ping Hu, Cui Qing Ma, Lai Long Luo, Xiao Shan Wang. FEMS Microbiology Lett., 2003, v. 223, № 2, p. 301—307.
- Xinrui Zhou, Caixia Zhao, Jinzong Yang, Shufen Zhang. Energy and Fuels, 2007, v. 21, № 1, p. 7—10.
- Liu S., Wang B., Cui B., Sun L. Fuel, 2008, v. 87, p. 422—428.
- Caero L.C., Hernandez E., Pedraza F., Murrieta F. Catal. Today, 2005, v. 107-108, p. 564—569.
- Chica A., Gatti G., Moden B., Marchese L., Iglesia E. Chemistry – A European Journal, 2005, v. 12, № 7, p. 1960—1967.
- Lingyan Kong, Gang Li, Xiangsheng Wang. Catal. Today, 2004, v. 93-95, p. 341—345.
- Sampanthar J.T., Huang Xiao, Jian Dou, Teo Yin Nah, Xu Rong, Wong Pui Kwan. Appl. Catal. B: Environmental, 2006, v. 63, № 1-2, p. 85—93.
- Garsia-Gutierrez J.L., Fuentes G.A., Hernandez-Teran M.E., Murrieta F., Navarrete J., Jimenez-Cruz F. Appl. Catal. A: General, 2006, v. 305, № 1, p. 15—20.
- Lingyan Kong, Gang Li, Xiangsheng Wang, Bo Wu. Energy and Fuels, 2006, v. 20, № 3, p. 896—902.
- Yun Wang, Gang Li, Xiangsheng Wang, Changzi Jin. Ibid., 2007, v. 21, № 3, p. 1415—1419.
- Garsia-Gutierrez J.L., Fuentes G.A., Hernandez-Teran M.E., Garsia P., Murrieta-Guevara F., Jimenez-Cruz F. Appl. Catal. A: General, 2008, v. 334, p. 366—373.
- Xianxian Wu, Shwartz V., Overbury S.H., Armstrong T.R. Energy and Fuels, 2005, v. 19, № 5, p. 1774—1782.
- Guoxian Yu, Shanxiang Lu, Hui Chen, Zhongman Zhu. Ibid., 2005, v. 19, № 2, p. 447—452.

36. Guoxian Yu, Shanxiang Lu, Hui Chen, Zhongman Zhu. Carbon, 2005, v. 43, № 11, p. 2285—2294.
37. Murata S., Murata K., Kidena K., Nomura M. Energy and Fuels, 2004, v. 18, № 1, p. 116—121.
38. Dumont V., Oliviero L., Mauge F., Houalla M. Catal. Today, 2008, v. 130, № 1, p. 195—198.
39. Zapata B., Pedraza F., Valenzuela M.A. Ibid., 2005, v. 106, № 1-4, p. 219—221.
40. Lakshmi Kantam M., Neelima B., Vencat Reddy Ch., Chaudhuri M.K., Dehury S.K. Catalysis Lett., 2004, v. 95, № 1-2, p. 19—22.
41. Lina Yang, Jian Li, Xingdong Yuan, Jian Shen, Yutai Qi. J. Mol. Catal. A: Chemical, 2007, v. 262, № 1-2, p. 114—118.
42. Yunming Fang, Haoguan Hu. Catalysis Commun., 2007, v. 8, № 5, p. 817—820.
43. Caero L.C., Jorge F., Navarro A., Gutierrez-Alejandre A. Catal. Today, 2006, v. 116, № 4, p. 562—568.
44. Shiraishi Y., Yamada A., Hirai T. Energy and Fuels, 2004, v. 18, № 5, p. 1400—1404.
45. Шарипов А.Х., Нугматуллин В.Р. Химия и технол. топлив и масел, 2005, № 3, с. 42—44.
46. Ke Tang, Li-juan Song, Lin-hai Duan, Xiu-gi Li, Jian-zhou Gui, Zhao-lin Sun. Fuel Proc. Technol., 2008, v. 89, № 1, p. 1—6.
47. Ishihara A., Wang D., Dumeignil F., Amano H., Weihua Qian E., Kabe T. Appl. Catal. A: General, 2005, v. 279, № 1-2, p. 279—287.
48. Патент США № 60226049, 2006.
49. Патент EP № 1715025, 2006.
50. Velu S., Ma X., Song C., Namazian M., Sethuraman S., Venkataraman G. Energy and Fuels, 2005, v. 19, № 3, p. 1116—1125.
51. Ma C., Zhou A., Song C. Catal. Today, 2007, v. 123, № 1-4, p. 276—284.
52. Liu B.S., Xu D.F., Chu J.X., Liu W., Au C.T. Energy and Fuels, 2007, v. 21, № 1, p. 250—255.
53. Chica A., Corma A., Domine M.E. J.Catal., 2006, v. 242, № 2, p. 299—308.
54. Патент EP № 1390441, 2004.
55. Mondal S., Hangun-Balkir Y., Alexandrova L., Link D., Howard B., Zandhuis P., Cugini A., Horwitz C.P., Collins T.J. Catal. Today, 2006, v. 116, № 4, p. 554—561.
56. Al-Shahrani F., Xiao T., Liewellyn S.A., Barri S., Jiang Z., Shi H., Martinie G., Green M.L.H. Appl. Catal. B: Environmental, 2007, v. 73, № 3-4, p. 311—316.
57. Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T., Kabe T. Energy and Fuels, 2000, v. 14, № 6, p. 1232—1239.
58. Нугматуллин В.Р., Нугматуллин И.Р., Шарипов А.Х. Нефтехимия, 2007, т. 47, № 2, с. 143—146.
59. Шарипов А.Х., Нугматуллин В.Р. Там же, 2005, № 5, с. 351—354.
60. Саматов Р.Р., Джемилев У.М., Шарипов А.Х. Там же, 2006, т. 46, № 6, с. 468—470.
61. Rao T.V., Sain B., Kafola S., Nautiyal B.R., Sharma Y.K., Nanoti S.M., Garg M.O. Ibid., 2007, v. 21, № 6, p. 3420—3424.
62. Ali M.F., Al-Malki A., El-Malki A., El-Ali B., Martinie G., Siddigui M.N. Fuel, 2006, v. 85, № 10-11, p. 1354—1363.
63. Shiraishi Y., Hirai T. Energy and Fuels, 2004, v. 18, № 1, p. 37—40.
64. Lu H., Gao J., Jiang Z., Jing F., Yang Y., Wang G., Li C. J. Catal., 2006, v. 239, № 2, p. 369—375.
65. Gao J., Wang S., Jiang Z., Lu H., Yang Y., Jing F., Li C. J. Molec. Catal. A: Chem., 2006, v. 258, № 1-2, p. 261—266.
66. Furuya T., Yamagami S., Yazu K., Saito I., Miki K. Fluid Phase Equilibria, 2005, v. 228-229, p. 541—545.
67. Ramirez-Verduzco L.F., Torrez-Garcia E., Gomez-Quintana R., Gonzalez-Pena V., Murrieta-Guevara F. Catal. Today, 2004, v. 98, № 1-2, p. 289—294.
68. McKinley S.G., Angelici R.J. Energy and Fuels, 2003, v. 17, № 6, p. 1480—1486.
69. Zhao D., Ren H., Wang J., Yang Y., Zhao Y. Ibid., 2007, v. 21, № 5, p. 2543—2547.
70. Hernandez A.J., Yang R.T. Ind. Eng. Chem. Res., 2003, v. 42, p. 123—129.
71. Chongpin Huang, Biaohua Chen, Jie Zhang, Zhichang Liu, Yingxia Li. Energy and Fuels, 2004, v. 18, № 6, p. 1862—1864.
72. Zhu W., Li H., Jiang X., Yan Y., Lu J., Xia J. Ibid, 2007, v. 21, № 5, p. 2514—2516.
73. Nie Y., Li C., Sun A., Meng H., Wang Z. Ibid., 2006, v. 20, № 5, p. 2083—2087.
74. Азизов А.Г., Гусейнова А.Д., Ибрагимова М.Д., Азмамедов Н.Г., Гусейнова И.С., Эйвазов Э.З., Юнусов С.Г. Нефтепереработка и нефтехимия, 2007, № 6, с. 25—26.
75. Esser J., Wasserscheid P., Jess A. Green Chemistry, 2004, № 6, p. 316—322.
76. Arias M., Laurenti D., Geantet C., Vrinat M., Hideyuki I., Yoshimura Y. Catal. Today, 2008, v. 130, №1, p. 190—194.
77. Wenbo Wang, Shujun Wang, Yuanhao Wang, Hongyan Liu, Zhenxin Wang. Fuel Proc. Technol., 2007, v. 88, p. 1002—1008.
78. Wang W., Wang S., Liu H., Wang Z. Fuel, 2007, v. 86, p. 2747—2753.
79. Suhr H., Henne P., Iacocca D., Roper M.J. Liebigs Ann. Chem., 1980, p. 411—416.
80. Suhr H., Schmid H., Walter H.G. Plasma Chem. Plasma Process, 1981, v. 1, p. 179—182.
81. Liu W.Y. Chinese J.Org.Chem., 1992, v. 12, p. 377—381.
82. Liu W.-Y., Lei Z.-L., Wang J.-K. Energy and Fuels, 2001, v. 15, № 1, p. 38—43.
83. Лунин В.В., Французов В.К., Лихтерова Н.М. Нефтехимия, 2002, т. 42, № 3, с. 195—202.
84. Камьянов В.Ф., Сиврилов П.П., Лебедев А.К. Там же, 1996, т. 36, № 2, с. 127—131.
85. Камьянов В.Ф., Лебедев А.К., Сиврилов П.П. Там же, 1996, т. 36, № 1, с. 42—46.
86. Восмериков А.В., Коробицына Л.Л., Антонова Н.В., Короткова Э.Ф., Вагин А.И., Сиврилов П.П. Там же, 1999, т. 39, № 1, с. 38—41.
87. Wan M.-W., Yen T.-F. Appl. Catal. A: General, 2007, v. 319, p. 237—245.
88. Mei H., Mei B.W., Yen T.F. Fuel, 2003, v. 82, № 4, p. 405—414.
89. Патент EP № 482,841, 1992.
90. Collins F.M., Lusy A.R., Sharp C. J. Molec. Catal. A: Chem., 1997, v. 117, p. 397—403.
91. Houser T.J., Zhou Y., Liu X. J. Supercrit. Fluids, 1996, v. 9, p. 106—112.
92. Katritzky A.R., Barcock R.A., Balasubramanian M., Greenhill J.K., Siskin M., Olmstead W.N. Energy and Fuels, 1994, v. 8, № 2, p. 498—506.
93. Oguniola O.M., Berkowitz N. Fuel, 1995, v. 74, № 10, p. 1485—1490.
94. Vogelaar B.M., Makkee M., Moulijn J.A. Fuel Proc. Technol., 1999, v. 61, № 3, p. 265—277.
95. Siskin M., Katritzky A.R. Chem. Rev., 2001, v. 101, № 4, p. 825—835.
96. Varga T.R., Ikeda Y., Tomiyasu H. Energy and Fuels, 2004, v. 18, № 1, p. 287—288.