

УДК 665.644.0973

## Современные представления о состоянии платины в нанесенных катализаторах для производства моторных топлив

А. С. Белый, М. Д. Смоликов, Д. И. Кирьянов, И. Е. Удрас

*АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ БЕЛЫЙ — доктор химических наук, заведующий лабораторией синтеза моторных топлив Института проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН. Область научных интересов: научные основы конструирования промышленных катализаторов процессов нефтепереработки и нефтехимии, технология производства и эксплуатация катализаторов, технология производства моторных топлив.*

*МИХАИЛ ДМИТРИЕВИЧ СМОЛИКОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Область научных интересов: нанесенные платиновые катализаторы превращения углеводородов, технология производства моторных топлив.*

*ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ КИРЬЯНОВ — технолог лаборатории синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Область научных интересов: технология производства моторных топлив, технология производства и эксплуатация нанесенных платиновых катализаторов.*

*ИРИНА ЕВГЕНЬЕВНА УДРАС — младший научный сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов, технология производства нанесенных платиновых катализаторов.*

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, тел. (3812)67-33-34, факс (3812)64-61-56, E-mail belyi@ihcp1.oscsbras.ru

Современные технологии в нефтепереработке и нефтехимии основываются на каталитических процессах. С момента открытия реакции ароматизации алканов и создания платиновых катализаторов процесс каталитического риформинга в варианте платформинга используется в мировой нефтепереработке уже более 50 лет.

Эволюция процесса риформинга шла по пути увеличения глубины превращения сырья, повышения селективности ароматизации парафиновых углеводородов и стабильности работы катализаторов. За 50 лет достигнуто увеличение выхода ароматических углеводородов и водорода (целевые продукты) более чем в 1,5 раза, а межрегенерационные циклы работы катализатора возросли в 4 раза. Эти результаты обусловлены прежде всего разработкой новых катализаторов, повлекших за собой совершенствование технологии процесса [1–3].

Несмотря на существенный прогресс в создании катализаторов и технологии риформинга, до сих пор не выработано единого мнения об оптимальном строении катализаторов. В настоящем обзоре мы предприняли попытку обобщить имеющиеся результаты исследования катализаторов риформинга, опираясь на накопленный нами опыт разработки и внедрения в промышленную практику отечественных катализаторов риформинга серии ПР.

### О состоянии платины в катализаторах риформинга

Одна из основных проблем, затрудняющих исследование катализаторов риформинга, связана с низким

содержанием платины (как правило, в пределах 0,25–0,3% масс.), сложным образом распределенной по поверхности носителей катализатора (неорганических оксидов) с удельной поверхностью до 300 м<sup>2</sup>/г [10, 11]. Попытки увеличения содержания металла до уровня, соответствующего чувствительности физических методов исследования, приводили к существенным изменениям каталитической активности и селективности, что свидетельствует о неоптимальном изменении природы активных центров при увеличении содержания металла.

В настоящее время имеются многочисленные данные (см., например, обзоры [4–9]) о дисперсности металлов, и в частности платины, на носителях. Эти данные позволяют интерпретировать каталитические свойства с позиции состояния нанесенной платины. Эффективные катализаторы риформинга представляют собой нанесенные платиносодержащие системы с размером частиц Pt менее 0,5–1,0 нм. Такие частицы по своим физическим параметрам отличны от объемного металла [4–6]. Ультрадисперсные кристаллы платины обладают высокой химической активностью, например, к взаимодействию с кислородом, а также способностью удерживать водород в количестве, составляющем H/Pt ≈ 2. Доступность поверхностных атомов (дисперсность) нанесенной платины в алюмоплатиновых катализаторах достигает 80–100%. В таких системах следует ожидать значительного влияния на состояние поверхностных атомов платины эффектов сильного взаимодействия с носителем.

Природа активной поверхности реальных катализаторов очень сложна. Было обнаружено, что, по край-

ней мере, часть высокодисперсной нанесенной платины по своим химическим, адсорбционным и физическим характеристикам не соответствует массивному металлу или платиновой черни. Для описания форм состояния поверхностных атомов платины были предложены различные гипотетические структуры, отличные от металлической Pt<sup>0</sup>: «растворимая» форма [10], ионная [11], электронодефицитная [12], которые рассматривались в качестве специфических центров реакции ароматизации парафинов. Позднее все состояния, отличные от Pt<sup>0</sup>, были интерпретированы в рамках явления сильного взаимодействия металл—носитель. Однако ни надежных корреляций состояния атомов платины с активностью, ни структурных характеристик центров ароматизации для реальных нанесенных систем получено не было.

Полезным шагом в развитии исследования катализаторов риформинга стала разработка хемосорбционного метода измерения количества поверхностных атомов платины, находящихся в различных электронных состояниях [13, 14]. В основе этого метода лежит разная способность поверхностных атомов Pt взаимодействовать с  $\sigma$ -донорными лигандами. Например, молекулы воды лишь физически адсорбируются на металлической платине (Pt<sup>0</sup>) [15], но образуют прочную хемосорбционную связь с электронодефицитными поверхностными атомами платины (Pt <sup>$\sigma$</sup> ), блокируя их участие в реакции кислородного титрования. По этому признаку все поверхностные атомы платины могут быть разделены на два состояния: Pt<sup>0</sup> и Pt <sup>$\sigma$</sup> .

Анализ изотерм адсорбции воды на платиновом катализаторе риформинга [13] позволил установить, что в интервале относительных давлений паров адсорбата (воды)  $p/p_s = 0,025-0,05$  (20 °С), при которых наблюдается блокировка Pt <sup>$\sigma$</sup> , молекулы воды адсорбируются на изолированных специфических центрах катализатора, причем процесс имеет химическую природу. Эту хемосорбированную воду можно удалить лишь при температуре выше 150 °С. Поскольку в процессе десорбции воды при температуре выше 150 °С поверхность платины полностью регенерируется, значит блокировка Pt <sup>$\sigma$</sup>  не связана с окислением ее водой. Эти данные позволяют заключить, что эффект блокировки Pt <sup>$\sigma$</sup>  водой обусловлен различием свойств платины в разных электронных состояниях и может быть использован для исследования поверхности катализаторов риформинга.

Количество атомов в состоянии Pt <sup>$\sigma$</sup>  и металлическом состоянии Pt<sup>0</sup> определяется из данных измерения адсорбции кислорода (или из результатов титрования кислородом платины с преадсорбированным водородом) в двух экспериментах [14]. В первом определяется общее количество поверхностных атомов Pt<sub>s</sub> по известным методикам. Во втором эксперименте после преадсорбции на поверхности платины воды определяется количество поверхностных атомов Pt<sup>0</sup>, которые не образуют с водой прочных химических связей, и присутствие преадсорбированной воды не препятствует хемосорбции кислорода. Из сопоставления полученных данных определяется количество поверхностных атомов в состоянии Pt <sup>$\sigma$</sup> .

Значение разработанной методики исследования активной поверхности катализатора риформинга состоит в том, что, во-первых, она позволяет проводить

идентификацию атомов Pt в различном электронном состоянии и, во-вторых, имеет количественный характер и позволяет изучать реальные промышленные системы.

#### Адсорбционные свойства состояний Pt<sup>0</sup> и Pt <sup>$\sigma$</sup> в катализаторах риформинга

Методы селективной хемосорбции O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> на платине, а также их разновидности – реакции (O<sub>2</sub> – H<sub>хем</sub>) и (H<sub>2</sub> – O<sub>хем</sub>)-титрования нашли широкое применение при разработке катализаторов риформинга, преимущественно для исследования дисперсности нанесенного металла [16, 17]. Корректное применение этих методов предполагает знание стехиометрических коэффициентов адсорбции O/Pt<sub>s</sub> = x и H/Pt<sub>s</sub> = y. Однако накопленный экспериментальный материал дает большой разброс значений стехиометрических коэффициентов: для адсорбции водорода значения y по данным разных авторов лежат в пределах от 1 до 2, а кислорода x – от 0,5 до 1.

В работах [17–20] изучали адсорбционные свойства большого числа катализаторов, содержание платины в которых варьируется от 0,03 до 0,6%. Были измерены величины поглощения кислорода при хемосорбции на очищенной поверхности платины ОС («oxygen chemisorption»), на поверхности платины после преадсорбции воды ОС<sub>H<sub>2</sub>O</sub> и кислорода в реакции титрования адсорбированного на платине водорода ОТ («oxygen titration»).

Исследования проводили статическим адсорбционным методом в стеклянной вакуумной аппаратуре. В качестве носителя катализатора применяли оксид кремния,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с удельной поверхностью S<sub>БЭТ</sub> = 7 м<sup>2</sup>/г и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с S<sub>БЭТ</sub> = 200 м<sup>2</sup>/г. В качестве исходных соединений платины использовали [Pt<sub>n</sub>(CO)<sub>2n</sub>], [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] и H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]. По данным электронной микроскопии, средний размер частиц платины в катализаторах не превышает 1,0 нм.

По измеренным адсорбционным параметрам платиновые катализаторы были разделены на три группы. Первая группа (А) характеризуется отсутствием заметного влияния воды на адсорбцию O<sub>2</sub>. Величины поглощения кислорода в присутствии воды (ОС<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) и в ее отсутствии (ОС) равны между собой. Отношение количества поглощенного кислорода в реакции титрования преадсорбированного водорода (ОТ) к величине адсорбции кислорода на «чистой» поверхности Pt (ОС) близко к 1,5. Такое соотношение является подтверждением хорошо известных представлений о протекании реакций на Pt<sup>0</sup> в соответствии с уравнениями:



Вторая (Б) и третья (С) группы платиновых катализаторов характеризуются существенным уменьшением адсорбции кислорода вследствие преадсорбции воды при 20 °С. Относительные величины этого эффекта (ОС–ОС<sub>H<sub>2</sub>O</sub>)/ОС =  $\Delta$ ОС/ОС зависят от химического состава катализаторов, способа их приготовления и изменяются в пределах от 0,24 до 0,61. Экспериментальные данные (рис. 1) хорошо описываются линейной зависимостью ОТ/ОС = 1,5(1 +  $\Delta$ ОС/ОС). Смысл этой зависимости состоит в том, что экспери-

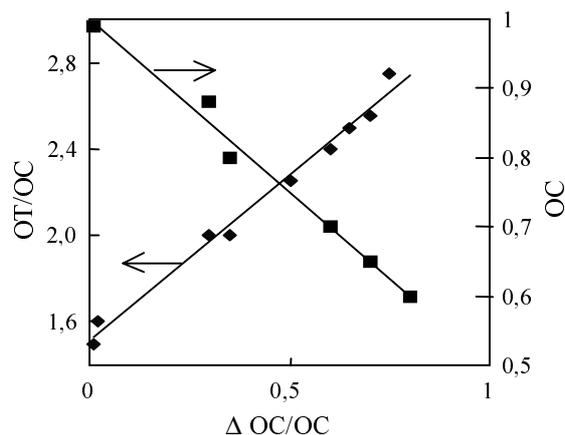
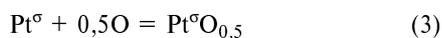


Рис. 1. Влияние степени блокировки платины преадсорбированной водой ( $\Delta OC/OC$ ) на хемсорбцию кислорода ( $OC$ ) и соотношение величин поглощения кислорода в реакции титрования преадсорбированного водорода ( $OT$ ) и хемсорбции кислорода на чистой поверхности платины ( $OC$ )

ментально наблюдаемые величины поглощения  $O_2$  при хемсорбции и при кислородном титровании преадсорбированного водорода, а также соотношение этих величин являются функцией отношения количества атомов платины, блокированных водой, к общему количеству поверхностных атомов  $Pt_s$ . Полная блокировка платины наблюдается на катализаторах, содержащих только атомы  $Pt^\sigma$ , т.е.  $\Delta OC/OC = 1,0$ . Аппроксимация экспериментальных данных на рис. 1 в виде двух прямых до значения  $\Delta OC/OC = 1,0$  (100 %-ное состояние  $Pt^\sigma$ ) дает величины  $OT/OC = 3,0$  и  $OC = 0,5$  и свидетельствует об иной, чем на  $Pt^0$ , стехиометрии процесса адсорбции кислорода и водорода на атомах  $Pt^\sigma$ . Приняв стехиометрию ( $x$ )  $O/Pt_s^\sigma = 0,5$ , соответствующую предельному случаю  $\Delta OC/OC = 1$  (полная блокировка атомов платины), получаем стехиометрию реакции кислородного титрования на атомах  $Pt^\sigma$ , равную 1,5, а стехиометрию адсорбированного водорода  $H/Pt_s^\sigma = 2$ . Следовательно, процессы адсорбции кислорода и кислородного титрования преадсорбированного водорода на атомах  $Pt^\sigma$  можно представить следующими уравнениями:



Данный анализ позволил сформулировать ряд выводов, имеющих принципиально важное значение для понимания природы активной поверхности катализаторов риформинга [17].

1. Наблюдаемые дробные значения стехиометрии адсорбции  $O_2$  и  $H_2$  обусловлены одновременным присутствием в катализаторах атомов  $Pt^0$  и  $Pt^\sigma$ , для которых установлены разные стехиометрические коэффициенты реакций (1–4). Численные значения этих величин определяются соотношением в катализаторе  $Pt^0$  и  $Pt^\sigma$ .

2. Стехиометрические коэффициенты реакции (3) позволяют по экспериментальным данным адсорбции кислорода в присутствии  $H_2O$  и без нее рассчитать количество атомов  $Pt^\sigma$  в катализаторах.

3. Несмотря на различие стехиометрий адсорбции  $H_2$  и  $O_2$  на  $Pt^0$  и  $Pt^\sigma$ , стехиометрические коэффициенты собственно реакций титрования (2) и (4) формально совпадают, что открывает возможности обоснованного их применения для определения общего количества поверхностных атомов платины методом  $(O_2-H_{chem})$ -титрования.

4. Экспериментальные данные, приведенные на рис. 1, позволяют рассчитать долю (а затем и количество) атомов  $Pt^\sigma$  по величинам  $OT/OC$  и  $OC$ , не прибегая к трудоемким адсорбционным экспериментам с проведением операции насыщения катализатора водой.

Совокупность полученных данных послужила теоретической основой для обоснования методов количественного исследования состава и состояния активных центров в катализаторах риформинга.

Согласно современным представлениям, активированный на платине водород является важным участником большинства гидрогенизационных процессов. Количество сорбированного водорода и его реакционная способность во многом определяют свойства платиновых катализаторов в реакциях превращения углеводородов.

Известно, что адсорбция водорода на металлической платине имеет неактивированный характер и осуществляется по механизму диссоциативной хемсорбции. Что касается закономерностей адсорбции водорода на «неметаллических» формах платины в гетерогенных катализаторах, то таких данных в ранних работах [1–6] опубликовано не было. Приведенные выше результаты показывают, что специфика свойств  $Pt^\sigma$ -центров проявляется и при их взаимодействии с водородом. Адсорбция водорода в области температур 20–150 °C характеризуется неопределенностью стехиометрии взаимодействия  $H_2$  с платиной (рис. 2). В этой области растет как общее количество сорбированного водорода (1), так и количество его прочно связанной формы (2). Стехиометрия  $H/Pt^\sigma = 2$  устойчиво реализуется в области температур 150–500 °C, а стехиометрия прочно адсорбированной формы (2)  $H/Pt^\sigma = 1$  наблюдается только в условиях высокотемпературной адсорбции (300–500 °C). Эти особенности

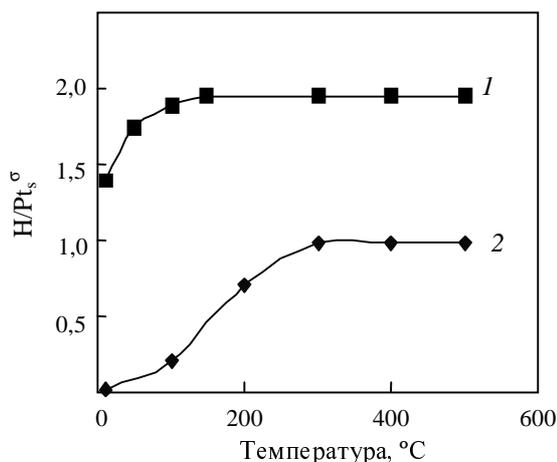
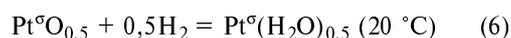


Рис. 2. Влияние температуры адсорбции водорода на общее количество адсорбированного (1) и прочно связанного (2) водорода:

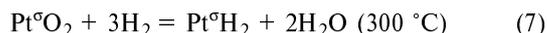
1 – 20 °C; 2 – 450 °C

позволили определить, что адсорбция  $H_2$  на  $Pt^\sigma$ -центрах носит активированный характер. При этом при температурах до  $100^\circ C$  водород адсорбируется, вероятно, в молекулярной, слабо связанной форме. При повышении температуры до  $300^\circ C$  появляется прочно связанная форма водорода, удерживаемая на поверхности под вакуумом ( $10^{-2}$  мм рт.ст.) при высокой температуре ( $450^\circ C$ ). Количество этой формы водорода достигает при температурах адсорбции  $300\text{--}500^\circ C$  величины  $H/Pt^\sigma = 1$ . Таким образом, в отличие от свойств металлической платины  $Pt^\sigma$ -центры содержат в координационной сфере прочно связанный реакционноспособный водород, что может быть одной из причин специфичности каталитических свойств этих центров в реакциях превращения углеводов при повышенных температурах.

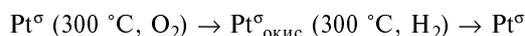
Неоднородность состояния платины в катализаторах риформинга проявляется также в отношении сорбированного кислорода [17]. Кислород, сорбированный при  $20^\circ C$ , легко восстанавливается (титруется) водородом при  $20^\circ C$ . Потребление водорода соответствует стехиометрии реакций:



Реакционная способность кислорода, адсорбированного на поверхности катализатора при  $300^\circ C$ , по отношению к водороду неоднородна. Поглощение водорода при  $20^\circ C$  происходит с небольшой скоростью, предельное поглощение водорода устанавливается за 4–6 ч. При этом в процессе участвует кислород, адсорбированный на  $Pt^o$ -центрах в соответствии с уравнением (5). Кислород, адсорбированный на  $Pt^\sigma$ -центрах при  $300^\circ C$ , в реакции с  $H_2$  при  $20^\circ C$  не участвует (не титруется), а начинает реагировать с  $H_2$  лишь при  $300^\circ C$ . Реакция хорошо описывается уравнением:



Данные особенности отражают способность  $Pt^\sigma$ -центров к окислению кислородом в относительно мягких условиях с образованием малореакционноспособных к водороду оксидов. Однако при последующей обработке водородом при  $300^\circ C$   $Pt^\sigma$  переходит в исходное состояние, что свидетельствует об обратимости переходов



В ИК-спектре  $CO$ , адсорбированного на окисленной при  $300^\circ C$  поверхности [21], наблюдаются две полосы поглощения  $2090$  и  $2130\text{ см}^{-1}$ , относящиеся соответственно к  $CO$ , адсорбированному на металлической и ионной платине. Это означает, что окисление при  $300^\circ C$  затрагивает только  $Pt^\sigma$ . Центры  $Pt^o$  в этих условиях устойчивы к окислению кислородом и не образуют ионных форм.

#### Физико-химические исследования платины в катализаторах риформинга

Важными характеристиками нанесенных катализаторов являются дисперсность и соотношение в них различных форм платины. Дисперсность платины в

модельных образцах, исследованных в работах [13, 14, 18] близка к предельной и мало изменяется при увеличении содержания  $Pt$  (от 0,3 до 3% масс.) При этом имеет место линейная зависимость количества поверхностных атомов платины от ее содержания в катализаторе. Иная закономерность наблюдается для состояния  $Pt^\sigma$ : количество атомов  $Pt^\sigma$  достигает насыщения при общем содержании платины в катализаторах около 2 % (масс.). Это свидетельствует о том, что  $Pt^\sigma$ , вероятно, образует отдельную поверхностную фазу, которая стабилизирована на участках поверхности носителя (оксида алюминия), концентрация этих участков ограничена [18].

Обнаружены различия в термостабильности состояний  $Pt^\sigma$  и  $Pt^o$  [22, 23]. В интервале температур обработки водородом  $150\text{--}550^\circ C$  количество поверхностных атомов  $Pt^\sigma$  практически не изменяется. Высокая термостабильность  $Pt^\sigma$  связана, по-видимому, с эффектами сильного взаимодействия этой формы с носителем.

С середины 1980-х годов широкое применение для исследования нанесенных катализаторов получил метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). В большинстве работ регистрировались химические сдвиги внутренних электронных оболочек, которые для  $Pt$  и  $Pd$ , нанесенных на  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  и цеолиты, достигали  $+1,3$  эВ.

Основная трудность в исследовании нанесенных катализаторов этим методом состоит в том, что интерпретация зарядового состояния металлов по сдвигам линий РФЭС-спектров сопряжена с неопределенностью, поскольку величина сдвига может зависеть от размера частиц [23, 24]. Тем не менее РФЭС-исследования дисперсных кристаллитов привели к представлениям о существовании в восстановленных катализаторах заряженных форм металла, в частности платины, на носителях  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , которые теперь являются общепризнанными.

В работах [14, 18] методом РФЭС были исследованы катализатор состава  $1,7\%Pt + 1,3\%Cl/Al_2O_3$  (1) и полученный из него удалением хлора образец (2). Как показали адсорбционные и электронно-микроскопические измерения, образцы обладают близкой дисперсностью и распределением частиц  $Pt^o$  по размерам (рис. 3).

Разностный РФЭС-спектр этих катализаторов выявил компоненту в спектре катализатора (1) (см. рис. 3) с энергией связи электронов  $Pt4d_{5/2}$   $E_{св} = 317,5$  эВ. Различие параметров спектров 1 и 2 не вызвано влиянием размера частиц, так как в обоих образцах катализаторов распределение по размерам и средний размер кристаллов платины практически одинаковы. Присутствие данной линии связи указывает на существование в катализаторе (1) платины, отличной от дисперсного металла. Параметры разностного спектра близки к энергии связи электронов  $4d_{5/2}$  в хлоридах  $Pt(II)$ .

Следует отметить, что объектами изучения методом РФЭС в основном служили модельные катализаторы с повышенным содержанием платины, превышающим в десятки раз содержание платины в реальных промышленных катализаторах, что вносит неопределенность в интерпретацию состояния платины в реальных системах. По этим причинам в последующие годы этот

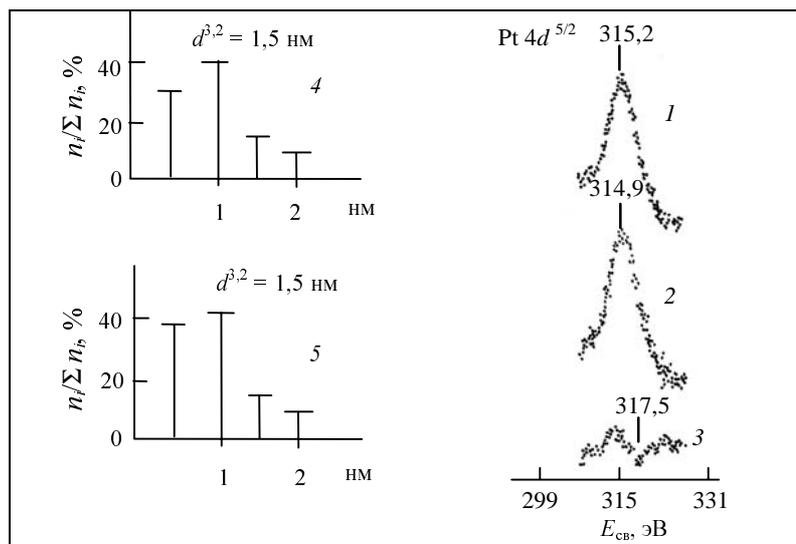


Рис. 3. РФЭ-спектры ( $Pt\ 4d_{5/2}$ ) катализаторов риформинга (1–3) и гистограммы распределения 100 частиц платины по размерам (4–5).

Катализаторы: 1, 4 — 1,7%Pt + 1,3%Cl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2, 5 — 1,7%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 — разностный спектр.  $d^{3,2}$  — размер частиц платины, рассчитанный по данным просвечивающей электронной микроскопии как  $d^{3,2} = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$

метод не получил широкого распространения в исследованиях катализаторов риформинга. Имеется лишь ряд работ [25, 26], в которых метод РФЭС применяется в сочетании с другими физическими методами исследования.

Для исследования состояния переходных металлов и их катионов в катализаторах широко применяется ИК-спектроскопия молекул адсорбированного монооксида углерода. Большим достоинством метода является то, что получаемая информация о состоянии активного компонента относится к поверхностным атомам нанесенного металла.

Частота валентного колебания адсорбированного СО является чувствительной мерой электронной плотности на атоме платины, причем ее расположение (сдвиг электронной плотности) существенно зависит от латеральных (диполь-дипольных) взаимодействий [27]. Предложены экспериментальные процедуры, в частности изотопное разбавление и термодесорбция, которые позволяют учитывать вклад этих явлений.

В ИК-спектрах СО, адсорбированного на поверхности восстановленных платиновых катализаторов, линейная форма карбонила платины проявляется одной полосой поглощения в диапазоне частот 2030–2080 см<sup>-1</sup>. В отличие от Pt/SiO<sub>2</sub>, для системы Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ряде работ наблюдали дополнительные полосы поглощения (2115 и 2140 см<sup>-1</sup>), которые были отнесены к адсорбции на ионах Pt(II), соответственно в [28] и [29].

В работе [30] использовали катализаторы, приготовленные на основе H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] и H<sub>2</sub>[PtBr<sub>6</sub>] путем их адсорбции на носителях Cl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Br/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соответственно. Характерной особенностью ИК-спектров адсорбированных молекул СО на этих катализаторах, предварительно активированных водородом при 500 °С, является присутствие полос 2147 см<sup>-1</sup> и 2135 см<sup>-1</sup>, принадлежащих линейным формам СО.

Сопоставление с литературными данными показало, что наблюдаемые частоты совпадают с частотами линейного карбонила платины [Pt(CO)X<sub>2</sub>], где X = Cl или Br, соответственно. Наблюдаемые полосы можно отнести к СО, адсорбированному на атомах платины(II), связанных с ионами Cl<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup>. На основании данных исследования катализаторов риформинга и модельных систем было сделано заключение о природе состояния Pt<sup>σ</sup> как поверхностных комплексов платины(II), «встроенных» в приповерхностные слои оксида алюминия. Такая структура реализуется за счет эффектов сильного взаимодействия с носителем, которые обуславливают заряд и высокую термостабильность состояния Pt<sup>σ</sup>.

В последующие годы метод ИК-спектроскопии нашел широкое применение при исследовании би- и полиметаллических катализаторов риформинга [31–36].

Исследования алюмоплатиновых катализаторов методом EXAFS [37, 38] свидетельствуют о существенных отличиях свойств нанесенной платины от массивного металла. Это проявляется в увеличении межатомных расстояний на 0,22 Å и снижении координационного числа до 3–6. Примечательным является релаксация решетки дисперсных кристаллов платины под действием реагентов H<sub>2</sub>, СО и их высокая реакционная способность, например, к кислороду, установленная для системы Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в [38]. Предполагается, что в восстановленных катализаторах существует связь между платиной, кислородом решетки и хлором на поверхности оксида алюминия [39–42].

### Каталитические свойства центров Pt<sup>σ</sup> и Pt<sup>0</sup> в реакциях превращения углеводородов

#### Гидрирование бензола

Из кинетических данных установлено, что Pt<sup>σ</sup> в этой реакции неактивна при 100 °С. Активность платиновых катализаторов определяется содержанием в них Pt<sup>0</sup>-центров (атомная активность Pt<sup>0</sup> составляет 22–24 молек./ат. Pt<sup>0</sup> · с). Обнаружено, что после взаимодействия с водой Pt<sup>σ</sup>-центры приобретают активность в реакции гидрирования бензола, соизмеримую с активностью Pt<sup>0</sup>-центров. При взаимодействии H<sub>2</sub>O с Pt<sup>σ</sup> происходит изменение электронного состояния платины и, как следствие, увеличивается скорость лимитирующей стадии — десорбции образующегося циклогексана [43, 44].

#### Дегидрирование циклогексана

Исследование реакции дегидрирования циклогексана при 200–400 °С показало, что атомы Pt<sup>σ</sup> в этих условиях не обладают активностью в данной реакции, а активность катализаторов обусловлена содержанием Pt<sup>0</sup>-центров [45, 46]. Атомы Pt<sup>σ</sup> начинают проявлять активность при высоких температурах (400–500 °С). Энергия активации реакции с участием Pt<sup>σ</sup> составляет 117 кДж/моль по сравнению с 79,4 кДж/моль для реакции на металлической платине. Столь существенные энергетические различия дают основание предпо-

ложить, что при вовлечении в реакцию дегидрирования циклогексана Pt<sup>σ</sup>-центров ее механизм изменяется.

#### Дегидроциклизация *n*-гептана

Установлена линейная зависимость константы скорости ароматизации парафинов ( $K_A$ ) от содержания атомов Pt<sup>σ</sup> в катализаторах риформинга [14]. Атомная каталитическая активность Pt<sup>σ</sup>-центров при 500 °С и  $p_{H_2} = 1,0$  МПа составляет 3—4 молек./((ат. Pt<sup>σ</sup> · с), что на порядок выше активности Pt<sup>0</sup>-центров. По этой причине селективность реакции ароматизации (отношение  $K_A$  к константе общей скорости превращения гептана  $K_0$  (гидрогенолиз, изомеризация, C<sub>5</sub>-дегидроциклизация, C<sub>6</sub>-дегидроциклизация) на катализаторах с Pt<sup>σ</sup> существенно выше (на 20—25%). С повышением селективности процесса ароматизации уменьшается скорость образования легких алканов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> из парафиновых углеводородов. Большое содержание метана в продуктах гидрогенолиза *n*-парафинов свидетельствует о предпочтительном разрыве концевых C—C-связей, что нехарактерно для процесса на Pt<sup>0</sup>-центрах. Для Pt<sup>σ</sup>-центров несвойственно активировать образование прочных многоцентровых связей адсорбированных углеводородов, обуславливающих их гидрогенолиз по внутренним C—C-связям, а также глубокоую их дегидрогенизацию, являющуюся причиной образования предшественников кокса на активной поверхности катализатора [47, 48].

На всех катализаторах риформинга, содержащих Pt<sup>σ</sup>, слабо выражена низкотемпературная C<sub>5</sub>-дегидроциклизация парафинов, характерная для кристаллической дисперсной платины. Известно, что реакция C<sub>6</sub>-дегидроциклизации имеет наибольшую энергию активации. Поэтому прямая ароматизация парафинов на Pt<sup>σ</sup>-центрах является наиболее вероятным направлением их превращения при повышенных температурах [49—51].

#### Биметаллические катализаторы превращения углеводородов

##### Каталитическая система Pt-Sn-Cl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Существенным шагом в совершенствовании катализаторов и технологии процесса риформинга являются оловоплатиновые системы.

Относительно состояния олова в этой системе и его модифицирующего действия существуют две противоположные точки зрения. Первая основывается на концепции сплавов (модель Pt<sup>0</sup>-Sn<sup>0</sup> [52—54]), вторая — на концепции поверхностных структур, в которых олово находится в состоянии Sn(II) (модель Pt<sup>σ</sup>-Sn(II) [55—59]). Систематические исследования Pt-Sn катализаторов позволили убедиться в том, что обе модели являются обоснованными и реализуются в катализаторах в той или иной степени в зависимости от их состава и способа приготовления.

В системах с недостаточно сильным взаимодействием соединений Sn с носителем (SiO<sub>2</sub>, шпинели) при обработке водородом олово восстанавливается до металла, образуя с платиной дисперсные частицы сплавов Pt-Sn [52, 53]. В этих катализаторах эффект модифицирования проявляется в подавлении практически всех реакций риформинга.

В системах Pt-Sn-Cl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осуществляется более сильное взаимодействие олова с носителем [60—66]. Идентификация состояний олова по кривым радиального распределения атомов и методом ЯГР-спектроскопии в образцах, прокаленных на воздухе, показала, что все олово стабилизировано в форме поверхностных соединений Sn(IV), содержащих в координационной сфере лиганды O<sup>2-</sup> и Cl<sup>-</sup> [57]. В результате восстановления водородом в жестких условиях олово стабилизируется в ионном состоянии в форме поверхностных соединений Sn(II) и Sn(IV), а также в шпинелеподобных формах (SnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), внедренных в кристаллическую структуру носителя [58, 59].

Наиболее отчетливо последний механизм модифицирования реализуется при введении олова в виде гидроксохлоридов Sn(IV) во влажный гидроксид алюминия с последующей формовкой и прокаливанием на воздухе при 580 °С. По данным хемосорбционных исследований, средняя степень окисления олова в таких Pt-Sn-катализаторах равна +2. Состояние платины отвечает преимущественно модели Pt<sup>σ</sup>-Sn<sup>δ+</sup>.

Исследование Pt-Sn-катализаторов адсорбционным методом показало, что атомы Pt<sup>σ</sup> образуются только в образцах, содержащих в восстановленном состоянии олово в виде поверхностных соединений Sn(II). Причем присутствие соединений олова способствует увеличению содержания Pt<sup>σ</sup>-форм и изменению их свойств (табл. 1).

Таблица 1

#### Состояние платины в катализаторах риформинга

Pt<sub>s</sub> — число поверхностных атомов платины; Pt<sub>t</sub> — общее число атомов платины

Катализатор	Содержание, % (масс.)		Дисперсность (Pt <sub>s</sub> /Pt <sub>t</sub> ) · 100%	Доля поверхностных атомов от общего содержания платины в катализаторе		
	Pt	Sn		Pt <sub>s</sub>	Pt <sup>σ</sup>	Pt <sup>0</sup>
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	—	78	0,78	0,43	0,35
Pt-Sn <sub>1</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	0,22	92	0,92	0,41	0,51
Pt-Sn <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	0,45	95	0,95	0,38	0,57

В реакции дегидрирования циклогексана роль олова проявляется в увеличении энергии активации с 6—7 до 10—11 кДж/моль и в уменьшении в десятки раз скорости дегидрирования [67—69]. Основной причиной снижения активности катализатора в области невысоких температур (менее 350 °С) является присутствие прочно адсорбированных форм водорода. Различие активностей катализаторов Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сокращается с повышением температуры вследствие большей энергии активации реакции с участием катализаторов Pt/Sn-системы.

Гидрирующая активность биметаллических катализаторов также значительно ниже. При Sn/Pt > 2 активность в гидрировании гексена-1 снижается на два порядка и практически отсутствует в реакции гидрирования бензола [70, 71].

Превращение парафиновых углеводородов на катализаторах Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> различается тем в большей степени, чем больше соотношение Sn/Pt [68—72]. Обычные маршруты превращения *n*-гексана

Таблица 2 Каталитическая система Pt-Re-Cl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Селективность ароматизации углеводородов (% масс.)  
Условия процесса: 500 °С, 1 атм, импульсный режим

Катализатор	n-Гексан	n-Гексен	n-Гексадиены	n-Гептан	n-Октан
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,31	0,36	—	0,44	0,51
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	0,56	0,68	0,76	0,91

— гидрокрекинг, изомеризация, C<sub>5</sub>- и C<sub>6</sub>-дегидроциклизация — под действием олова изменяются на селективную ароматизацию (Sn/Pt < 2) и дегидрирование (Sn/Pt > 3). Модифицирующая роль олова проявляется в изменении механизма ароматизации парафинов (табл. 2). Практически единственным реакционным путем их превращения является прямая C<sub>6</sub>-дегидроциклизация.

При переходе от катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к системе Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> энергия активации процесса ароматизации возрастает от 8–9 до 11 кДж/моль, а стабильность работы, отражающая коксоустойчивость активной поверхности, существенно увеличивается (рис. 4) [49, 50]. В процессах превращений на Pt-Sn-системах резко снижается доля направлений, идущих через прочно адсорбированные переходные состояния (гидрокрекинг, C<sub>5</sub>-дегидроциклизация).

Изменение прочности адсорбции водорода и углеводородов является отражением эффектов модифицирования платины оловом, которое обусловлено как увеличением содержания Pt<sup>σ</sup>-состояния, так и изменением свойств платины в этих катализаторах.

Данные особенности селективности превращения углеводородов на Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cl) катализаторах подтверждены в более поздних работах [60–66], а также наблюдаются для Pt-Ge/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cl) каталитических систем [73–76].

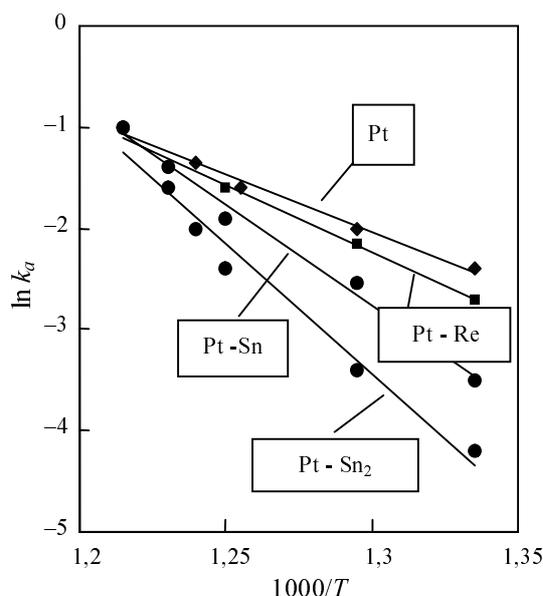


Рис. 4. Температурная зависимость активности катализаторов Pt, Pt-Sn, Pt-Re в реакции ароматизации гептана.

Условия процесса: 10 атм, молярное соотношение H<sub>2</sub>/C<sub>7</sub> = 5

Данная каталитическая система нашла наибольшее применение в риформинге. На ее основе созданы практически все промышленные катализаторы процесса в стационарном слое и с периодической регенерацией катализатора.

Исследованию Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cl) катализаторов риформинга в период 1970–1990-х годов было посвящено огромное число работ [1–9]. Общепринятой точкой зрения является то, что модифицирование Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора добавками рения существенно увеличивает активность и стабильность его работы в результате значительного возрастания «емкости» биметаллических катализаторов по углероду (коксу) с сохранением высокого уровня активности. Однако присутствие рения в катализаторе приводит к существенному увеличению его крекирующей активности, что значительно снижает селективность процесса. В результате многолетних исследований и оптимизаций были разработаны десятки промышленных марок катализаторов риформинга, использование которых позволило существенно увеличить эффективность процесса [7–9]. Проблема селективности катализаторов Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cl) была решена путем модифицирования их добавками S, Sn и Ge [77–81].

Первоначально модифицирующее действие рения интерпретировалось в рамках модели образования дисперсных частиц биметаллических Pt-Re-кластеров, которые существенно повышают их термическую стабильность и коксоустойчивость (геометрический эффект). В более поздних работах с применением современных физических методов (EXAFS, ИК-спектроскопии адсорбированного СО) были обнаружены фазы окисленных форм рения ReO<sub>x</sub>-AlO<sub>y</sub>, образующихся в результате взаимодействия с носителем. Модифицирующая роль ReO<sub>x</sub>-образований интерпретируется с позиций электронного модифицирования (лиганд-эффект).

Исследования состояния платины в Pt-Re-катализаторах [8, 9], показали, что рений способствует увеличению дисперсности платины и доли, приходящейся на Pt<sup>σ</sup>-центры. В отличие от систем Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, для которых доля центров Pt<sup>σ</sup> уменьшается при увеличении содержания платины, в Pt-Re-катализаторах абсолютное содержание Pt<sup>σ</sup> может составлять до 50–60% при высоком содержании платины (до 2,8% масс.), что свидетельствует в пользу электронной природы модифицирующего действия рения в биметаллических катализаторах риформинга [8, 9].

В заключение отметим, что эффекты сильного взаимодействия металл–носитель, ответственные за образование ионных форм платины, являются объектом пристального внимания исследователей в последние годы [82–85]. Модифицирование носителя оксидами Zr, La [82, 83], Ba [84], иттрия [85] и ряда других трудно восстанавливаемых металлов усиливает льюисовскую кислотность материала подложки, что благоприятно сказывается на стабилизации платины в состоянии Pt<sup>σ</sup>.

#### Влияние способа приготовления катализаторов риформинга на состояние платины

В формировании состояния платины в нанесенных катализаторах риформинга наряду с химическим со-

ставом носителя и катализатора важную роль играют условия нанесения платины на носитель, природа исходных соединений, а также условия термических обработок при переводе катализатора в активное состояние [40—42, 86—90].

Общими методами молекулярного закрепления металлокомплексов — предшественников активного компонента катализатора — на носителе являются реакции лигандного замещения металлокомплексов поверхностными группами носителя [91]. Для осуществления этой реакции поверхность носителя должна иметь группы, способные при сорбции замещать лиганды в первой координационной сфере металлокомплексов с сохранением связи с носителем.

Прямым доказательством протекания реакции лигандного замещения по этой схеме при сорбции хлороплатинатов на бромированном оксиде алюминия является образование смешанных хлорбромкомплексов, установленное методом ЯМР-спектроскопии [92]. Показано, что при предварительном галогенировании носителя создаются адсорбционные центры новой природы, и обеспечивается закрепление платины по координационному механизму с образованием многоцентровых связей. В этом случае  $Al_2O_3$  выступает в роли трехмерного лиганда, и в зависимости от соотношения концентраций лигандных групп носителя и хлороплатинат-ионов координационный центр включает от 3 до 5 атомов брома. По данным ЯМР-спектроскопии все поверхностные комплексы представлены только *цис*-изомерами. Это означает, что поверхностные монодентатные лиганды  $Br^-$  в процессе закрепления металлокомплексов становятся мостичными.

Экспериментально установлено, что закрепление предшественника активного компонента катализатора на поверхности галогенированного носителя по механизму лигандного замещения способствует образова-

нию  $Pt^\sigma$ -состояний [9]. Общей закономерностью является локализация  $Pt^\sigma$ -состояний в более мелких по радиусу порах по сравнению с  $Pt^0$ -состояниями [9]. Возможно, в тонких порах ( $< 5$  нм) выше вероятность образования 3—5-замещенных замкнутых металлокомплексов. При этом носитель играет роль «пространственного» лиганда, образуя с закрепленным металлокомплексом множественные связи, которые способствуют прочной привязке предшественника катализатора в структуре носителя и препятствуют восстановлению комплексных форм платины до металла.

Данные представления предполагают, что решающее влияние на состояние платины оказывает механизм транспортировки предшественника в пористой структуре на стадии нанесения и механизм сорбции [92, 93]. Факторы, благоприятствующие концентрированию в тонких мезопорах галогенид-ионов и препятствующие закреплению металлокомплекса в крупных мезопорах, способствуют образованию ионных форм платины.

#### Модели состояния платины в нанесенных катализаторах превращения углеводов

Обобщение полученных нами результатов приводит к выводу, что природа активной поверхности в катализаторах риформинга может быть смоделирована различным сочетанием суперпозиций состояний платины, изображенных на рис. 5. Модель А, соответствует ранним представлениям [8] и характеризует довольно грубодисперсную  $Pt^0$  с локализацией галогена исключительно на носителе. Модель Б отвечает состоянию  $Pt^{\delta+}$  и представляет собой коллектив атомов платины (кластеры), электронная плотность которых смещена к носителю  $Al_2O_3$  вследствие взаимодействия с льюисовскими кислотными центрами [6]. В модели В рассматриваются поверхностные комплексы состава  $PtCl_xO_yL_z$ , являющиеся продуктами сильного взаимодействия соединения предшественника активного

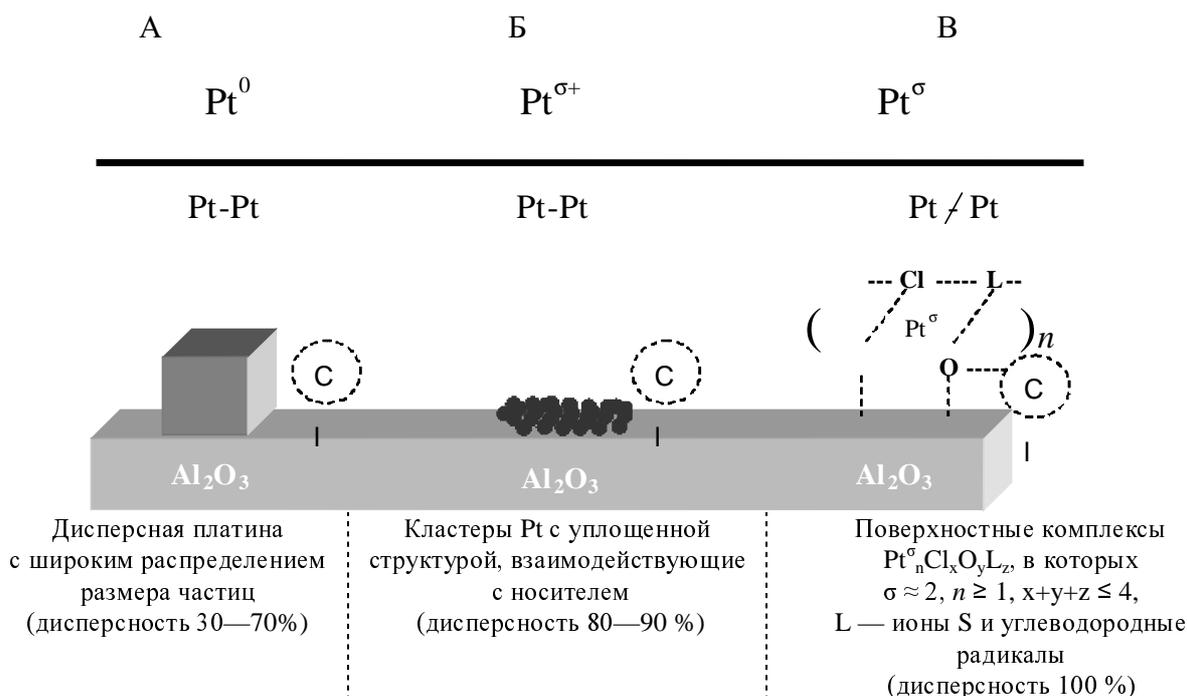


Рис. 5. Модели состояний платины в катализаторах риформинга

Состояние платины в промышленных катализаторах и степень ароматизации парафинов при риформинге (фракция 85—180 °С)

Марка катализатора	Год разработки	Состав, %(масс.)			Дисперсность, %	Доля состояния Pt, %		Степень превращения парафиновых углеводородов в ароматические структуры, %
		Pt	Re	Cl		Pt <sup>0</sup>	Pt <sup>2+</sup>	
АП-56	1954	0,55	—	0,6 Cl 0,35 F	30—40	87	13	< 5
АП-64	1964	0,62	—	0,8—0,9	60—70	75	25	15—20
КР-104	1978	0,36	0,20	0,9	70—80	65	35	18—22
КР-108	1982	0,36	0,36	0,9	75—85	60	40	20—25
Зарубежный катализатор	1994	0,30	0,30	0,9—1,0	90	55	45	30—35
ПР-51	1995	0,25	0,30	0,9—1,0	90	45	55	35—40

компонента катализатора с поверхностными группами и дефектами  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые играют роль трехмерного хелатного узла. Предельная дисперсность, ионное состояние платины, наличие лигандов, связанных с носителем, отсутствие связи Pt—Pt, высокая устойчивость к спеканию являются, по-нашему мнению, характерными признаками состояния Pt<sup>0</sup>. Данные табл. 3 являются хорошим аргументом в пользу модели В.

Таким образом, состояние В обладает комплексом преимуществ в катализе реакций риформинга, что стимулировало разработку и внедрение в нефтеперерабатывающие отрасли России и Украины нового поколения эффективных катализаторов риформинга [7—9].

В настоящее время наметилась тенденция развития исследований, направленных на дизайн активных центров катализаторов риформинга на основе представлений об ионных состояниях платиновых металлов в условиях каталитических реакций. В рамках этих работ изыскиваются возможности оптимизации природы лигандного окружения ионных состояний, разрабатываются приемы регулирования взаимодействия металл—носитель, изучаются механизмы функционирования промоторов и эффектов модифицирования в составе таких соединений. По нашему мнению, иницированию таких исследований пока уделяется недостаточно мало внимания. Между тем это направление исследований весьма актуально, оно определяет пути дальнейшего совершенствования промышленных катализаторов риформинга, модернизацию традиционных и создание новых технологий каталитической переработки углеводородного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

- Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. М.—Л.: Химия, 1985, 221 с.
- Сеньков Г.М., Козлов Н.С. Промышленные катализаторы риформинга. Минск: Наука и техника, 1986, 264 с.
- Autos G.J., Aitani A.M., Papera J.M. Catalytic Nafta Reforming, Science and Technology. New York: Marcel Dekker Inc., 1995, 516 p.
- Слинкин А.А. Структура и каталитические свойства нанесенных металлов, Итоги науки и техники, Кинетика и катализ. М., 1982, т. 10, 105 с.
- Брагин О.В., Красавин С.А. Успехи химии, 1983, № 7, т. 52, с. 1108.
- Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов В.Н. Нанесенные комплексы на окисных носителях в катализе. Наука: Новосибирск, 1980. 244 с.
- Белый А.С. Катализ в промышленности, 2003, № 2, с. 11—19.
- Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И. и др. Там же, 2003, № 6, с. 3—12.
- Белый А.С. Кинетика и катализ, 2005, т. 46, № 5, с. 728—737.
- McHenry K.W., Bertolachini R.J., Brennan H.M., Wilson J.L. II Int. Congr. on catalysis. Paris, 1961, v. 2, p. 2295—2311.
- Бурсиан Н.Р., Коган С.Б., Давыдова З.А. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 6, с. 1283.
- Ponec V. Studies in surface science and catalysis. Amsterdam: Elsevier Publ. Co., 1982, v. 11, p. 63—77.
- Белый А.С., Смоликов М.Д., Фенелонов В.Б., Гаврилов В.Ю., Дулякин В.К. Кинетика и катализ, 1986, т. 27, № 6, с. 1414—1418.
- Дулякин В.К., Белый А.С., Островский Н.М., Смоликов М.Д., Чалганов Е.М., Низовский А.И. Докл. АН СССР, 1989, т. 305, № 3, с. 648—652.
- Fisher C.B., Jland J.L. Surface Sci., 1980, v. 94, p. 446—455.
- Benson J.E., Boudart M. J. Catal., 1965, v. 4, p. 704.
- Belyi A.S., Kiryanov D.I., Smolikov M.D. e.a. Ibid., 1994, v. 53, № 1, p. 183—189.
- Belyi A.S., Smolikov M.D., Ostrovskii N.M. e.a. Reac. Kinet. Catal. Lett., 1988, v. 37, № 2, p. 457—462.
- Smolikov M.D., Belyi A.S., Nizovskii A.I., Smirnova I.E., Semicolenov A.S., Duplyakin V.K. Ibid., 1988, v. 37, № 2, p. 437—442.
- Belyi A.S., Smolikov M.D., Duplyakin V.K. Ibid., 1987, v. 34, № 1, p. 195—200.
- Smolikov M.D., Zaitsev A.V., Khabibislamova N.M. e.a. Ibid., 1994, v. 53, № 1, p. 169.
- Duplyakin V.K., Belyi A.S. 2<sup>th</sup> European Cong. On Catalysis. Book of Abstracts. Maastricht. 3—8 Sept. 1995, p. 725.
- Belyi A.S., Udras I.E., Smolikov M.D., Kiryanov D.I. 2<sup>th</sup> European Cong. On Catalysis. Book of Abstracts. Maastricht. 3—8 Sept. 1995, p. 714.
- Belyi A.S. Reac. Kinet. Catal. Lett., 1996, v. 57, № 2, p. 349—359.
- Bera P., Patil K.C., Jagaram V. e. a. J. Catal., 2000, v. 196, p. 293—301.
- Li Y.X., Stensel J.M., Davis B.H. Appl. Catal., 1990, v. 64, p. 71—81.
- Оранская О.М., Семенская И.В. Успехи фотоники. Л.: ЛГУ, 1987, т. 9, с. 136—148.
- Mink J., Szilagyi T., Wachholz S., Kunath D. J. Molec. Struct., 1986, v. 141, p. 389—394.
- Hattori T., Nagata E., Komai S., Murakami Y. Chem. Soc. Chem. Comm., 1986, № 15, p. 1217—1218.
- Смоликов М.Д., Зайцев А.В., Затолокина Е.В. и др. Кинетика и катализ, 1992, т. 33, № 3, с. 625—628.
- Arteaga G.J., Anderson J.A., Rocheter C.H. J. Catal., 1999, v. 184, p. 268—279.
- Angel G.D., Bonilla A., Navarrete J. e. a. Ibid., 2001, v. 203, № 2, p. 257—263.
- Arteaga G.A., Anderson J.A., Rocheter C.H. Ibid., 2000, v. 189, № 1, p. 195—208.

34. *Borgna A., Garetto T.F., Apesteguia C.R., Moraweck B.* Appl. Catal. A: General, 1999, v. 182, № 1, p. 189–197.
35. *Pieck C.L., Vera C.R., Parera J.M. e. a.* Catal. Today, 2005, v. 107–108, p. 637–642.
36. *Carvalho L.S., Pieck C.L., Pangel M.C., Figoli N.S. e. a.* Appl. Catal. A: General, 2004, v. 169, № 1–2, p. 91.
37. *Кочубей Д.И., Козлов М.А., Старцев А.Н., Замараев К.И.* Хим. физика, 1983, № 6, с. 793–795.
38. *Koningsberger D.S., Sayers D.E.* Solid State Ionics, 1985, v. 16, p. 23–28.
39. *Ronning M., Gjervan T., Prestvir R. e. a.* J. Catal., 2001, v. 204, № 2, p. 292–304.
40. *Hayek K., Kramer R., Paal J.* Appl. Catal. A: General, 1997, v. 162, № 1–2, p. 1–15.
41. *Yazawa Y., Yoshida H., Hattori T.* Ibid., 2002, v. 237, № 1–2, p. 139–148.
42. *Spieker W.A., Liu J., Hao X. e. a.* Ibid., 2003, v. 243, № 1, p. 53–66.
43. *Vogomolova O.V., Ostrovskii N.M., Smolikov M.D. e.a.* Reac. Kinet. Catal. Lett., 1989, v. 40, № 1, p. 131–136.
44. *Kolomytsev Y.N., Chalganov E.M., Radko D.M. u др.* Proc. First Russia-Japan Joint Symp. of Petroleum, Natural Gas and Petrochemistry, August 24–28, 1993, p. 144–145.
45. *Belyi A.S., Kiryanov D.I., Ostrovskii N.M., Ischenko L.A., Smolikov M.D., Duplyakin V.K.* Proc. of First Russia-Japan Joint Symp. of Petroleum, Natural Gas and Petrochemistry, August 24–28, 1993, p. 146–147.
46. *Duplyakin V.K., Belyi A.S., Ostrovskii N.M.* New Challengers in Catalysis. Serbian Academy of Sciences and Arts. Novi Sad, 1999, p. 89–98.
47. *Белый А.С., Луговской А.И.* Хим. пром-сть, 1996, № 3, с. 35–40.
48. *Белый А.С.* Дисс....докт. хим. наук, 2002, Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 329 с.
49. *Островский Н.М., Белый А.С.* Хим. пром-сть, 1999, т. 8, с. 522–529.
50. *Белый А.С.* Тез. докл. III междунар. научно-технической конф. «Динамика систем, механизмов и машин». Омск, 1999, с. 381.
51. *Островский Н.М.* Кинетика дезактивации катализаторов. М.: Наука, 2001, 333 с.
52. *Dautzenberg F.M., Helle J.N., Biloen P., Sachtler W.M.H.* J. Catal., 1980, v. 63, p. 119.
53. *Пахомов Н.А., Буянов Р.А., Юрченко О.Н. u др.* Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 488.
54. *Borgna A., Garetto T. F., Apesteguia C. R., Moraweck B.* Appl. Catal. A: General, 1999, v. 182, № 1, p. 189–197.
55. *Adkins S.R., Davis B.H.* J. Catal., 1984, v. 89, p. 371.
56. *Burch R.* Ibid., 1981, v. 71, p. 348.
57. *Рындин Ю.А., Мороз Э.М., Кузнецов Б.Н. u др.* В сб.: «Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов». Тез. Всесоюз. сов. Новосибирск, 1978, с. 239–242.
58. *Кузнецов В.И., Юрченко Е.И., Белый А.С., Затолокина Е.В., Смоликов М.Д., Дулякин В.К.* Reac. Kinet. Catal. Lett., 1982, v. 21, № 3, p. 419–422.
59. *Kuznetsov V.I., Belyi A.S., Yurchenco E.I. e.a.* J. Catal., 1986, v. 99, № 1, p. 159–170.
60. *Hobson M.C., Gores S.L., Khare G.P.* Ibid., 1993, v. 142, p. 641–654.
61. *Huang Z., Fryer J.R., Park C., Webb G.* Ibid., 1998, v. 175, p. 226–235.
62. *Lares C., Campos-Martin J.M., Calvino J.M. e. a.* Ibid., 2002, v. 208, p. 467–478.
63. *Santos M.S., Gran J.M., Pieck C.L. e. a.* Catal. Lett., 2005, v. 103, № 3–4, p. 229–237.
64. *Furcht A., Tungler A., Szabo S.* Appl. Catal. A: General, 2002, v. 226, № 1–2, p. 155–161.
65. *Ying W., Ai-zeng M., Jin-cheng P., Fenzicuihua J.* Mol. Catal. (China), 2003, v. 17, № 2, p. 151–155.
66. *Sharma L.D., Kumar M., Saxena A.K. e. a.* J. Mol. Catal. A, 2002, v. 185, № 1–2, p. 135–141.
67. *Перевалова В.И., Белый А.С., Альт Л.Я., Дулякин В.К.* Коорд. химия, 1983, т. 9, № 2, с. 280–281.
68. *Alt L.Ya., Belyi A.S., Duplyakin V.K., Perevalova V.I., Shitova N.B.* Reac. Kinet. Catal. Lett., 1983, v. 21, № 1–2, p. 13–16.
69. *Дулякин В.К., Фомичев Ю.В., Деменкова Е.П., Белый А.С., Рындин Ю.А., Кузнецов Б.И.* Нефтехимия, 1977, т. 34, № 2, с. 217–220.
70. *Дулякин В.К., Белый А.С., Алфеев В.С., Левинтер М.Е.* В сб.: «Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов». Тез. Всес. сов. Новосибирск, 1978, с. 35–38.
71. *Белый А.С., Дулякин В.К., Рындин Ю.А., Алфеев В.С., Кривцова В.Г.* Там же, с. 187–190.
72. *Belyi A.S., Duplyakin V.K., Fomichev Yu.V., Demenkova E.P., Levinter M.E.* Reac. Kinet. Catal. Lett., 1977, v. 5, № 4, p. 46–51.
73. *Margfalvi J.L., Borbath I., Hegedus M., Tompos A.* Appl. Catal., 2002, v. 229, p. 35–42.
74. *Margfalvi J.L., Borbath I.* J. Mol. Catal., 2003, v. 202, p. 313–320.
75. *Margfalvi J.L., Vanko Gy., Borbath I., Tompos A., Vertes A.* J. Catal., 2000, v. 190, p. 476–481.
76. *Margfalvi J.L., Borbath I., Lazar K., Tfirst T., Szegedi A., Hegedus M., Go'bolos S.* Ibid., 2001, v. 203, p. 94.
77. *Pieck C.L., Jablonski E.L., Parera J.M.* Appl. Catal., 1990, v. 62, № 1, p. 47–60.
78. *Pieck C.L., Gonzales M.B., Parera J.M.* Appl. Catal. A: Gen., 2001, v. 205, № 1–2, p. 305–312.
79. *Carvalho L.S., Pieck C.L. e. a.* Appl. Catal., 2004, v. 269, № 1–2, p. 91–103.
80. *Carvalho L.S., Pieck C.L., Rangel M.C. e. a.* Appl. Catal. A: Gen., 2004, v. 269, № 1–2, p. 105–116.
81. *Vanina A., Mazziere A., Javier M. e. a.* Catalysis Today, 2005, v. 107–108, p. 643–650.
82. *Chen Y.Z., Liaw B.J., Lai W.H.* Appl. Catal. A: Gen., 2002, v. 230, № 1–2, p. 73–83.
83. *Жарков Б.Б.* Процессы нефтепереработки и нефтехимии. СПб.: ГИОРД, 2005, с. 20–33.
84. *Chen Y.Z., Liaw B.J., Kao C.F. e. a.* Appl. Catal. A: Gen., 2000, v. 217, № 1–2, p. 23–31.
85. *Davody J., Eurenus L., Abdulhamid H. e. a.* Appl. Catal., 2005, v. 296, № 2, p. 157–168.
86. *Shelimon B.N., Lambert J.F., Che M., Didillon B.* J. Mol. Catal. A: Chem., 2000, v. 158, № 1, p. 91–99.
87. *Matsuhashi H., Nishigamata S., Miura H. e. a.* Appl. Catal. A: Gen., 2004, v. 272, № 1–2, p. 329–338.
88. *Crisafulli C., Scire S., Giuffrida S. e. a.* Ibid., 2006, v. 306, № 1–2, p. 51–57.
89. *Womes M., Cholley T., Peltier Le e. a.* Ibid., 2005, v. 283, № 1, p. 9–22.
90. *Heise M.S., Schwarz A.* J. Colloid and Interface Science, 1985, № 1, p. 237–243.
91. *Дулякин В.К.* Дисс....докт. хим. наук, 1990, Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 356 с.
92. *Дулякин В.К., Доронин В.П., Пымбал Т.В., Альт Л.Я., Белый А.С.* Докл. АН СССР, 1985, т. 251, № 1, с. 89–93.
93. *Udras I.E., Kiryanov D.I., Smolikov M.D., Belyi A.S.* 4<sup>th</sup> Europ. East-West Conf. & Exhibition on Materials and Process. St.-Petersburg (Russia). October 17–21. 1993, v. 1, p. 25.