

УДК 542.971.3:544.473:662.758.2

Катализаторы на основе анион-модифицированных оксидов металлов для получения экологически чистых компонентов моторных топлив

А. В. Лавренов, И. А. Басова, М. О. Казаков, В. П. Финевич,
О. Б. Бельская, Е. А. Булучевский, В. К. Дуплякин

АЛЕКСАНДР ВАЛЕНТИНОВИЧ ЛАВРЕНОВ — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов Института проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН. Область научных интересов: кислотно-основные и бифункциональные катализаторы превращений углеводородов, процессы осушки и очистки углеводородного сырья.

ИРИНА АЛЕКСЕЕВНА БАСОВА — младший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов ИППУ СО РАН. Область научных интересов: кислотные катализаторы и реакции олигомеризации алкенов.

МАКСИМ ОЛЕГОВИЧ КАЗАКОВ — младший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов ИППУ СО РАН. Область научных интересов: бифункциональные катализаторы и процессы низкотемпературного гидропревращения углеводородов.

ВАЛЕНТИНА ПЕТРОВНА ФИНЕВИЧ — ведущий технолог лаборатории каталитических превращений углеводородов ИППУ СО РАН. Область научных интересов: научные основы приготовления и технология производства катализаторов, нетрадиционные методы синтеза оксидных систем.

ОЛЬГА БОРИСОВНА БЕЛЬСКАЯ — младший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов ИППУ СО РАН. Область научных интересов: химия комплексных соединений благородных металлов, синтез и физико-химические исследования нанесенных металлических катализаторов.

ЕВГЕНИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ БУЛУЧЕВСКИЙ — младший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов ИППУ СО РАН. Область научных интересов: сорбционные процессы, технологии сорбционной осушки и очистки газов и жидкостей, переработка растительного сырья в компоненты топлив.

ВАЛЕРИЙ КУЗЬМИЧ ДУПЛЯКИН — доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов ИППУ СО РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, конструирование каталитических и сорбционных систем для процессов нефте- и газопереработки, промышленные катализаторы получения моторных топлив.

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, тел. (3812)67-04-14, E-mail lavr@ihcp1.oscsbras.ru

Введение

Современный уровень требований к качеству моторных топлив определяется не только необходимостью обеспечения их эксплуатационных характеристик, но и обязательным условием экологической безопасности работы транспортных двигателей. В частности, евростандартами ужесточены требования к содержанию алкеновых и ароматических углеводородов и серы в товарных бензиновых и дизельных топливах.

Для получения высокооктановых бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов традиционно в их состав вводят бензиновые фракции продуктов каталитического крекинга, а также продукты алкилирования изобутана алкенами и гидроизоме-

ризации алканов C₅—C₆. В последние годы к алкилированию и гидроизомеризации добавились также процессы олигомеризации-гидрирования алкенов и гидроизомеризации бензинов риформинга. Все эти технологии позволяют получать не вызывающие экологических проблем насыщенные углеводороды — алканы и циклоалканы, которые, хотя и не в полной мере, но заметно снижают долю аренов в бензинах.

В каталитических процессах нефтепереработки в основном используются бифункциональные катализаторы, сочетающие в себе гидро(дегидро)генизационные и кислотные функции. В большинстве случаев кислотные функции обеспечиваются анион-модифицированными оксидами металлов в составе катализаторов. Наибольшее применение в этом качестве получили оксид алюминия, а также оксиды циркония

и титана, модифицированные галогенидными и сульфатными соединениями. Кроме того, развитию кислотности оксидов металлов способствуют соединения вольфрама, бора и фосфора.

В настоящей работе сделана попытка обобщить имеющиеся на сегодняшний день данные о методах синтеза, строения и свойствах анион-модифицированных оксидов металлов в аспекте их использования в качестве катализаторов современных процессов получения экологически чистых моторных топлив.

Синтез и свойства анион-модифицированных оксидов металлов. Природа кислотных центров

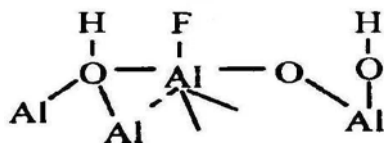
Результаты модифицирования оксидов металлов, направленного на развитие их кислотных и каталитических свойств, сильно зависят не только от сочетания природы модифицируемого оксида и аниона-модификатора, но и от способа введения модификатора и условий термообработки, определяющих степень взаимодействия компонентов и содержание модификатора в готовом материале.

Модифицированию могут подвергаться как непосредственно оксид металла, так и его гидроксидный предшественник. Наиболее распространенным способом введения аниона-модификатора является обработка оксида или его предшественника растворами кислот или легко разлагающихся солей, чаще всего аммониевых. В ряде случаев эффективные катализаторы формируются путем газофазной обработки оксида металла летучими соединениями модификатора. Но окончательное формирование любого анион-модифицированного оксида происходит на стадии прокаливания при температуре от 400 до 800 °С.

Готовый материал, как правило, имеет одно- или многофазную кристаллическую структуру, определяемую структурой оксида металла. Содержание анионного модификатора находится в пределах от 1 до 20%(масс.). Удельная поверхность такого материала составляет от нескольких десятков до нескольких сотен м²/г. Удельное количество кислотных центров, как правило, не превышает 300–500 мкмоль/г.

Большинство анион-модифицированных оксидов алюминия, циркония и титана по своим кислотным свойствам является суперкислотами, значение функции Гаммета ΔH_0 для галогенированных, сульфатированных, вольфрамсодержащих оксидов лежит в пределах -14 – -16 . Сульфатирование в наибольшей степени развивает кислотность всех без исключения оксидов металлов и особенно оксида циркония ($\Delta H_0 = -16,1$ [1]). Сильнокислотные галогенсодержащие системы известны только для оксида алюминия, а боратсодержащие — для оксида циркония.

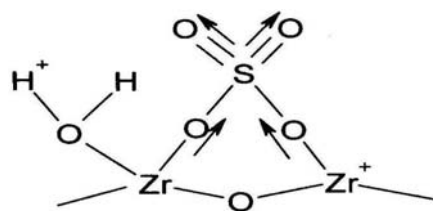
Возникновение бренстедовской кислотности при формировании анион-модифицированных оксидов металлов обусловлено реакцией нейтрализации части основных гидроксильных групп на поверхности оксида и образованием связи между катионом металла и модифицирующим анионом [2, 3]:



При этом за счет индуктивного эффекта увеличивается подвижность протонов в других гидроксильных группах, находящихся в связи либо с этим же катионом, либо с соседними катионами металла.

Наличие бренстедовских кислотных центров (БКЦ), связанных с терминальными и мостиковыми группами М—ОН установлено также для сульфатсодержащих оксидов алюминия [4–6], титана [7, 8], циркония [9–11]. Кроме того, для сульфатированных оксидов титана и циркония предполагают возникновение дополнительного типа протона, делокализованного между атомами кислорода группы SO_4^{2-} и кислородом ближайшей группы М—ОН.

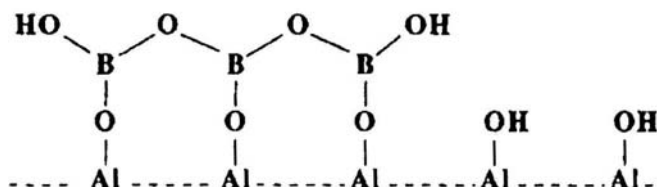
Помимо этого сульфатирование и последующее прокаливание приводят к формированию льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), представленных координационно ненасыщенными катионами алюминия, титана и циркония [12, 13]:



Существует более 10 моделей активной поверхности сульфатированного оксида циркония, реализующие различные варианты координации атомов циркония с гидроксильными группами и моно-, би- и тридентатными лигандами, включающими S(VI) [14]. Нами установлено наличие пиросульфатных групп (исследование методом ИК-спектроскопии) на поверхности сульфатированного оксида циркония [15]. На этом основании высказано предположение, что пиросульфатные группы при контакте катализатора с реакционной средой в присутствии влаги (ее наличие нельзя исключить) могут переходить в сильнокислотные гидросульфатные фрагменты, которые и обеспечивают каталитическую активность сульфатированного оксида металла.

Генерацию сильных БКЦ на поверхности вольфрамсодержащих оксидов алюминия и циркония связывают с образованием поливольфраматных анионов на ядрах W_6 , W_{12} с делокализованным на них протоном [16, 17]. В этих системах возникают также дополнительные ЛКЦ на основе ионов вольфрама(VI).

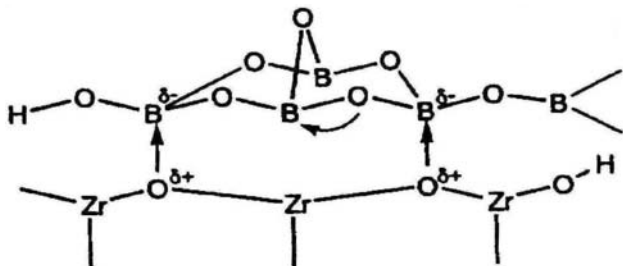
При формировании поверхности боратсодержащего оксида алюминия в основном происходит трехцентровое связывание бора с алюминием через атом кислорода [18]:



В отличие от других анионов-модификаторов бораты приводят к уменьшению на порядок концентрации ЛКЦ [19, 20] и снижению их силы по сравнению с исходным оксидом алюминия. Объясняется это малым размером ионов бора, вследствие чего они активно внедряются в кислородную упаковку оксида алюми-

ния и образуют локальные структуры, аналогичные алюмоборатам.

Данные спектроскопии ЯМР и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [21—25] указывают на существование бора на модифицированных оксидах алюминия и циркония в двух координационно связанных с кислородом состояниях — три- и тетрагональном. Эти данные отражает следующая модель активных центров боратсодержащего оксида циркония [22]:



Для алюмоборатных систем также показано [21, 23—25], что повышение содержания бора приводит к относительному увеличению доли его четырехкоординированных форм и происходящему при этом симбатному росту кислотности.

Системы F^-/Al_2O_3 и Cl^-/Al_2O_3

Наиболее активные формы анион-модифицированного оксида алюминия, в частности галогенсодержащего, формируются на основе его γ - и η -модификаций.

Фторид-ионы обычно вводятся из растворов фтористоводородной кислоты или фторида аммония на стадии приготовления гидроксида или оксида с последующим закреплением F^- при прокаливании (500 °С). Наиболее высокое количество БКЦ имеет модифицированный оксид с содержанием фтора 1%(масс.) [2, 3]. В случае введения фтора в гидроксидный предшественник максимальную кислотность приобретают катализаторы, содержащие 3—4%(масс.) фтора [26]. Первые версии катализаторов риформинга готовили на основе фторированных алюмооксидных носителей с содержанием фтора 0,3—0,4%(масс.), что обеспечивало оптимальное соотношение между реакциями ароматизации и гидрокрекинга углеводородов [27].

Фтор прочно связывается с оксидом алюминия и поэтому фторированный оксид алюминия может быть достаточно стабилен в гидротермальных условиях. Это позволяло использовать его в ранних вариантах процессов риформинга и изомеризации, не предполагавших осушку исходного сырья. Более того, катализаторы на основе F^-/Al_2O_3 могут работать и в среде водяного пара, например, при скелетной изомеризации *n*-бутенов [28].

Что касается хлорированного оксида алюминия, то использование его для получения катализаторов риформинга и изомеризации углеводородов стало возможным после введения в технологии этих процессов систем сорбционной осушки. Оптимальным считается содержание хлора в катализаторе риформинга 0,8—1,0%(масс.). К преимуществам хлорсодержащих катализаторов относятся более высокая активность, а главное, возможность регулирования содержания хлора в катализаторе и, следовательно, его кислотности, непосредственно в ходе эксплуатации путем дозирования как хлорирующих, так и гидролизующих агентов [27].

Сильнокислотные галогенсодержащие системы получают при газофазном фторировании [29] или хлорировании [26] оксида алюминия с использованием галогензамещенных углеводородов (CF_4 , CCl_4 и др.).

Начиная с 1960-х годов и по настоящее время системы на основе хлорированного оксида алюминия, содержащие 8—16%(масс.) хлора, остаются наиболее активными и селективными катализаторами промышленных процессов изомеризации прямогонных фракций алканов C_5 - C_6 [30].

Системы SO_4^{2-}/Al_2O_3 и BO_3^{3-}/Al_2O_3

Каталитически активный сульфатированный оксид алюминия, содержащий 6—9%(масс.) сульфат-иона, получают обработкой оксида алюминия растворами серной кислоты с последующим прокаливанием при 550—650 °С [5, 6].

Сульфатированный оксид алюминия является высокоактивным катализатором алкилирования бензола пропиленом [31], изомеризации бутенов и крекинга кумола [4], олигомеризации бутенов [32]. Кроме того, его кислотные свойства позволяют наблюдать протекание реакций изомеризации алканов [6] и алкилирования изобутана бутенами [33].

Боратсодержащие катализаторы можно получать путем обработки оксида или гидроксида алюминия водными или водно-спиртовыми растворами борной кислоты [21, 23—25, 34]. Возможно газофазное модифицирование путем обработки оксида алюминия парами триэтилбората в присутствии кислорода [35], а также путем синтеза золь-гель методом, основанным на гидролизе три-*втор*-бутоксид алюминия в присутствии тетрабората аммония [36, 37]. В последнем случае удельная поверхность получаемого материала может достигать 500—650 м²/г, что в два и более раз превышает удельную поверхность традиционно синтезируемых алюмоборатных систем.

Наиболее активные катализаторы на основе системы BO_3^{3-}/Al_2O_3 содержат от 4 до 15%(масс.) оксида бора, закрепляемого при прокаливании (500—600 °С). Установлено, что при модифицировании оксида алюминия с удельной поверхностью ~200 м²/г оптимум кислотных и каталитических свойств соответствует содержанию оксида бора ~5%(масс.) [18].

По сравнению с галоген- и сульфатсодержащими оксидами алюминия боратсодержащие системы отличаются высокой стабильностью в гидротермальных условиях и в восстановительных средах [38].

Система SO_4^{2-}/ZrO_2

Системы на основе сульфатированного оксида циркония являются одними из наиболее сильных твердых кислот и позволяют в мягких условиях проводить различные реакции превращения углеводородов и кислородсодержащих соединений [39].

В качестве основного способа получения каталитически активной системы SO_4^{2-}/ZrO_2 (SZ) до сих пор используется методика Арата [13] и ее модифицированные версии. Эти методы синтеза основаны на щелочном осаждении гидрата диоксида циркония из растворов хлоридных ($ZrOCl_2$, $ZrCl_4$) или нитратных ($ZrO(NO_3)_2$, $Zr(NO_3)_4$) солей циркония при pH = 8—11 и температуре 20—90 °С. Полученный аморфный материал высушивается и обрабатывается сульфатирующим агентом, в качестве которого наиболее часто

используется серная кислота или сульфат аммония. Формирование катализатора обеспечивается прокаливанием при 550–650 °С и при содержании сульфат-анионов от 4 до 9% (масс.)

В отличие от алюмооксидных систем для формирования каталитически активного сульфатированного ZrO_2 введение сульфатного модификатора именно в гидрат диоксида циркония имеет принципиальное значение. В отсутствие сульфатной серы высокотемпературная обработка гидрата диоксида циркония приводит к получению грубодисперсного ZrO_2 (размер частиц около 200 Å, удельная поверхность 30–50 м²/г), в основном представленного моноклинной модификацией (М) и не обладающего каталитической активностью в процессах изомеризации алканов. Введение сульфатной серы существенно повышает начало температуры кристаллизации диоксида циркония (примерно с 250 до 450 °С) и приводит к получению сульфатированного продукта, обогащенного дефектной и метастабильной Т-фазой ZrO_2 с размером частиц не более 100 Å. Именно Т-модификация обуславливает высокую кислотность и каталитическую активность SZ-катализаторов. Оптимальным считается содержание серы, близкое к теоретическому монослойному покрытию поверхности ZrO_2 сульфат-ионами ($4SO_4^{2-}/nm^2$) [39–41].

Направленное формирование фазового состава массивных SZ-катализаторов, в частности соотношения М : Т, может служить способом регулирования кислотных свойства и каталитической активности. На примере алкилирования изобутана бутенами нами было показано [15], что активность традиционно получаемого сульфатированного диоксида циркония является избыточной для алкилирования, а его использование в качестве катализатора этого процесса вызывает образование значительных количеств продуктов реакций крекинга и переноса водорода. Для селективного проведения алкилирования SZ-катализатор должен быть представлен смесью Т- и М-модификаций с преобладанием последней. Формирование такого катализатора может быть обеспечено термообработкой осажденного гидроксида циркония при 400 °С с его частичной кристаллизацией в диоксид перед введением сульфатирующего агента.

Температура прокаливания также является фактором регулирования состояния активной поверхности SZ-катализатора и его реакционной способности. SZ-системы, наиболее активные в изомеризации алканов, получают при температурах прокаливания не ниже 650 °С. Для реакции алкилирования изобутана бутенами высокоактивные и селективные катализаторы формируются уже при прокаливании (550–570 °С) [15]. По данным дериватографических исследований промежуточных (после прокаливания при 400 °С) и конечных форм (после прокаливания при 550 °С) катализаторов это связали со степенью термического разложения соединений S(VI), имеющих минимальную энергию закрепления на оксидной поверхности.

Как и в случае других оксидных систем, методы золь-гель синтеза позволяют формировать SZ-системы с улучшенными структурными, прочностными и, как следствие, каталитическими характеристиками [42–44]. Контролируемый гидролиз алкоксидов циркония, сверхкритическая сушка образующихся гелей и после-

дующее прокаливание дают возможность получать однородно фазовый сульфатированный диоксид циркония Т-модификации с удельной поверхностью до 500–600 м²/г.

В последние годы получили развитие работы по синтезу структурно модифицированного SZ с введением оксидов металлов II и III групп, имеющих ионный радиус, близкий иону циркония. На практике такое модифицирование осуществляют путем совместного осаждения гидроксидов циркония и металла-модификатора с последующим сульфатированием. В зависимости от природы модификатора могут быть получены SZ-системы не только с Т-структурой, но и с еще более метастабильной кубической структурой (С). При этом уровень кислотных и каталитических свойств может как превышать, так и быть ниже уровня этих характеристик у немодифицированного сульфатированного диоксида циркония. Например, введение кальция [45] и иттрия [46] приводит к получению катализаторов с С-структурой, однако активность кальцийсодержащего катализатора в реакции изомеризации *n*-бутана существенно ниже, чем немодифицированного образца. Модификация иттрием, наоборот, повышает степень превращения алкана. Катализаторы системы SO_4^{2-}/ZrO_2 , модифицированные оксидами алюминия или галлия (2–3% мол.), являются наиболее эффективными для изомеризации *n*-алканов. Они обладают кислотностью и активностью в 1,5–2 раза выше по сравнению с традиционно получаемыми SZ-катализаторами [47–53].

Улучшения каталитических свойств можно достигнуть и при модифицировании поверхности традиционно сформированной системы SO_4^{2-}/ZrO_2 оксидом галлия [54] и особенно оксидами железа и марганца [55–59].

Такие катализаторы получают пропиткой SZ-образца растворами нитратных солей соответствующих металлов с последующим повторным прокаливанием при 550–650 °С. Содержание введенных в катализатор металлов может составлять 0,5–6 % (масс.). Функции подобных промоторов чаще всего сводятся не к прямому участию в каталитических реакциях, а к модифицированию активных центров SZ-системы за счет взаимодействия как с самим диоксидом циркония, так и с расположенными на его поверхности сульфатными группами.

Особый интерес представляют нанесенные SZ-катализаторы. Формирование дисперсного сульфатированного диоксида циркония на поверхности пористых носителей позволяет получать катализаторы изомеризации алканов [60–64], а также алкилирования изобутана бутенами [65–67], отличающиеся либо повышенной активностью, либо селективностью действия.

В качестве носителей для SZ-катализаторов наиболее часто используются традиционные пористые матрицы — силикагель и оксид алюминия. Известно также применение бентонитовых глин и мезофазных материалов типа МСМ. Нанесенные SZ-катализаторы готовят путем пропитки носителя растворами солей или алкоксидных соединений циркония; последующие стадии соответствуют стадиям получения массивного SZ-катализатора (гидролиз, обработка сульфатирующим агентом, прокаливание).

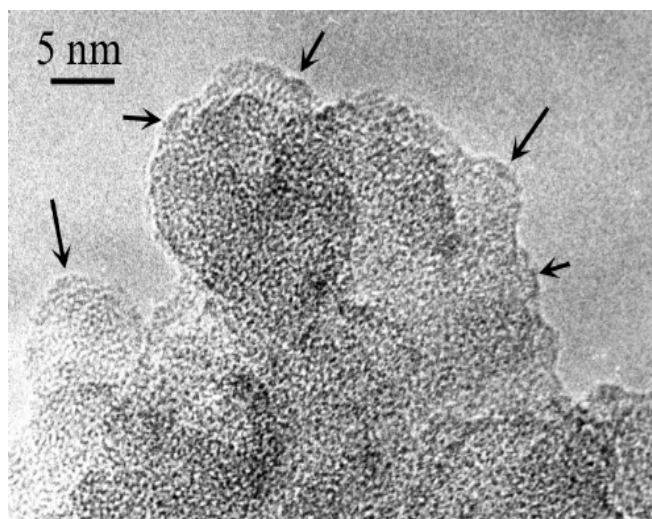


Рис. 1. Электронная микрофотография катализатора $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$.

Стрелками показаны частицы диоксида циркония

Высокоактивные и селективные SZ-катализаторы алкилирования изобутана бутенами могут быть получены при нанесении от 10 до 20% (масс.) ZrO_2 на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или крупнопористый силикагель [67]. Такие катализаторы содержат сульфатированный диоксид циркония в высокодисперсном состоянии, размер частиц которого не может быть определен рентгенофазовым анализом. Данные электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 1) показывают, что сульфатированный диоксид циркония в нанесенном состоянии формируется в виде частиц кристаллической структуры, имеющих размеры порядка 1–3 нм.

Системы $\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{BO}_3^{3-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

Закономерности синтеза вольфрамат- и боратсодержащих оксидов циркония в основном соответствуют таковым для сульфатированных систем. Оксиды вольфрама и бора вводятся путем обработки гидроксида циркония растворами аммониевых солей вольфрамовых и борных кислот (или раствором непосредственно борной кислоты) [16, 17, 22, 39] с последующим прокаливанием при 400–800 °С. При этом, как и в случае цирконосульфатных катализаторов, формируется тетрагональная модификация диоксида циркония.

Для получения наиболее активных вольфраматсодержащих катализаторов изомеризации *n*-алканов проводится прокаливание при 700–800 °С, в результате их удельная поверхность ограничивается 40–60 м²/г. Специальными приемами синтеза, например введением органических темплатов [17], можно увеличить поверхность катализаторов до 150–170 м²/г. Оптимальное содержание вольфрама составляет 18–22% (масс.), что соответствует почти двукратному превышению теоретического монослойного покрытия поверхности ZrO_2 (6 В/нм²).

Активные цирконоборатные системы содержат количество бора, близкое или превышающее теоретическое монослойное покрытие диоксида циркония (6 В/нм²) [22, 68, 69]. Формирование боратсодержащих катализаторов осуществляется при температуре

прокаливания от 400 до 600 °С. Удельная поверхность катализаторов ограничивается 100–110 м²/г при содержании бора от 4 до 18% (масс.). В последние годы такие системы активно исследовались в качестве катализаторов бекмановской перегруппировки оксима циклогексанола [70], а также изомеризации алкенов и алканов [68, 69, 71].

Сравнительное исследование кислотных и каталитических свойств цирконийоксидных катализаторов [69] показало, что по влиянию на силу кислотных центров анионообразующие элементы располагаются в ряд $S > B > W$, а по числу активных центров образуют ряд $S > W > B$.

Как катализатор с умеренными кислотными свойствами, обеспечивающий протекание олигомеризации и изомеризации углеводородов, заметный интерес вызывает сульфатированный оксид титана. Наиболее простым, но малоэффективным способом его получения является непосредственное сульфатирование оксида титана анатазной структуры. Удельная поверхность получаемого материала составляет не более 20 м²/г [7]. Более чем двукратное увеличение удельной поверхности сульфатированного диоксида титана может быть достигнуто при получении его золь-гель синтезом на основе гидролиза хлорида титана. В этом случае удельная поверхность катализатора достигает 100–130 м²/г [72, 73]. Типичное содержание сульфат-ионов в прокаленных при 600–650 °С титаноксидных катализаторах составляет 12–15% (масс.).

Бифункциональные катализаторы на основе анион-модифицированных оксидов металлов

Большинство процессов получения углеводородных компонентов моторных топлив (риформинг, изомеризация, гидрирование и т.д.) в той или иной мере связано с наличием водорода в реакционной среде. Вовлечение водорода в процесс или его образование чаще всего регулируется специально вводимым в катализаторы металлическим компонентом. Таким образом, осуществляется сочетание кислотных свойств, необходимых для протекания отдельных реакций превращения углеводородов (изомеризация, крекинг, олигомеризация), и металлических свойств, ответственных за гидро- и дегидрогенизационные стадии процесса. В этом отношении анион-модифицированные оксиды с нанесенными на их поверхность дисперсными частицами металлов являются ярко выраженными бифункциональными катализаторами, получившими широкое распространение в промышленной нефтепереработке.

В качестве металлического компонента бифункциональных катализаторов на основе анион-модифицированных оксидов традиционно используются платина, палладий, никель, а также ряд других, дополнительно их модифицирующих переходных металлов. Оптимальное содержание металлов в катализаторах может составлять 0,1–1,0% (масс.). При синтезе в качестве предшественника платины в основном используют гексахлороплатиноводородную кислоту. Для введения палладия применяют его хлорид. Никельсодержащие катализаторы чаще всего получают с использованием нитратной соли. На заключительных стадиях модифицирования проводят повторное прокаливание и обработку катализаторов в атмосфере водорода.

В зависимости от типа процесса и степени развития кислотных свойств анион-модифицированного оксидного носителя металлический компонент может играть роль как основного активного компонента катализатора, так и вспомогательного.

В высокотемпературных процессах риформинга и изомеризации углеводородов, протекающих на системах $Pt/F^-/Al_2O_3$ и $Pt/Cl^-/Al_2O_3$ при температурах 350—500 °С, на основных стадиях превращения углеводородов происходит их дегидрирование на дисперсных металлических частицах, а кислотные функции носителя лишь промотируют протекание целевых реакций. Гидрирование ненасыщенных углеводородов, осуществляемое в термодинамически благоприятной области низких температур, также в основном обусловливается присутствием в составе катализатора металла.

Для низко- и среднетемпературных катализаторов изомеризации алканов, в которых металлический компонент — плагина — распределен по поверхности сильнокислотной матрицы типа хлорированного оксида алюминия или сульфатированного оксида циркония, определяющими их активность являются уже кислотные свойства. В этом случае функции металла сводятся к активации водорода и к донированию в реакционную систему частиц H^+ и H^- . Гидрид-ионы, генерируемые из молекулярного водорода, обеспечивают повышенную скорость насыщения изоалкильных катионов на кислотных центрах, способствуя быстрой десорбции молекул изоалканов и сводя к минимуму их вторичные превращения по пути крекинга и олигомеризации [74].

Использование анион-модифицированных оксидов металлов в процессах получения моторных топлив

Скелетная изомеризация бутенов

Системы на основе оксида алюминия, модифицированного галогенами (не только фтором, хлором, но и бромом), широко известны как катализаторы процесса изомеризации *n*-бутенов в изобутен, на основе которого осуществляется синтез метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ, октаноповышающая добавка к неэтилированному бензину) [75].

Каталитические системы этого типа демонстрируют высокие показатели активности и селективности в скелетной изомеризации при температурах 450—550 °С и при пониженном парциальном давлении бутенов, которое обеспечивается за счет разбавления исходного углеводородного сырья инертным газом и/или водяным паром. Несмотря на то, что в середине 1990-х годов были разработаны цеолитные катализаторы изомеризации *n*-бутенов типа ферриерита, высокоактивные в термодинамически благоприятной для изомеризации области температур 300—350 °С, галогенированный оксид алюминия из-за простоты получения и возможности адаптации к действующим промышленным установкам до сих пор остается практически привлекательным катализатором изомеризации *n*-бутенов.

В середине 1990-х годов, когда в России началось освоение производства МТБЭ, в частности на Омском НПЗ и Омском заводе синтетического каучука, В.П. Дорониным и другими сотрудниками ИППУ СО РАН [28, 76] был разработан оригинальный фторсо-

держающий катализатор изомеризации бутенов на основе оксида алюминия, отличающийся повышенной стабильностью и обеспечивающий выход изобутена, близкий к равновесному при температуре процесса 500 °С.

В настоящее время за рубежом наметился спад производства МТБЭ в связи с выявившейся его экологической опасностью, тем не менее актуальность получения изобутена путем изомеризации *n*-бутенов не снижается. В России практика введения МТБЭ в состав бензинов сохраняется, так что производство этого продукта будет наращиваться еще в течение нескольких лет. Западные установки синтеза МТБЭ без существенной модернизации переводятся на процессы получения изооктана, сырьем для которых также является изобутен [77].

Олигомеризация бутенов

Олигомеры бутенов являются ценными компонентами для получения бессернистого топлива, как бензинового, так и дизельного. Условия олигомеризации бутенов в бензиновые компоненты (димеры и тримеры) на анион-модифицированных оксидах металлов в основном соответствуют условиям, при которых функционируют традиционные для этого процесса кремнийфосфатные катализаторы [78, 79]: температура 140—200 °С, давление 4,0—8,0 МПа. В этих условиях достигаются высокая активность и стабильность работы катализаторов, чему способствуют сверхкритическое состояние реакционной среды и реализация экстракционного механизма регенерации *in situ* [80].

Сульфатированный диоксида титана обеспечивает полное превращение изобутена с получением димеров в составе жидких продуктов C_5^+ до 37%(масс.) [72, 73]. На менее кислотном вольфраматсодержащем титаноксидном катализаторе при степени превращения бутенов, равной 85%, доля углеводородов C_8 составляет около 52%(масс.) [80]. Проведенные нами исследования [32] показали, что эффективные катализаторы олигомеризации могут быть получены на основе оксида алюминия, модифицированного серной и борной кислотами. Такие системы обеспечивают превращение смеси бутенов промышленного происхождения на уровне 73—77%, содержание октенов в продуктах составляет от 42 до 50%(масс.) (табл. 1).

Модификация оксида алюминия растворами хлористоводородной и фосфорной кислот может приводить к получению систем, малоактивных в общем превращении бутенов, но весьма селективных в отношении олигомеризации изобутена. Такие катализаторы эффективны для так называемого рафинирования бутан-бутеновых фракций (удаление изобутена) и их последующего вовлечения в процесс алкилирования изобутана. Исключение вредного влияния изобутена существенно повышает показатели процесса алкилирования.

Снижение температуры олигомеризации до 100 °С и ниже в сочетании с использованием сильнокислотной системы, например на основе SO_4^{2-}/ZrO_2 , приводит к получению высокомолекулярных продуктов, которые могут служить компонентами дизельного топлива.

Экологическая привлекательность процесса олигомеризации как способа получения компонентов бензина повышается, когда дополнительно осуществляется гидрирование продуктов олигомеризации с переводом их в изоалкановые углеводороды [77, 81].

Таблица 1

Показатели, характеризующие каталитические свойства анион-модифицированного оксида алюминия в процессе олигомеризации бутенов.

Сырье — промышленная бутан-бутеновая фракция с содержанием бутенов 60% (масс.); условия процесса: 150 °С, 8,0 МПа, массовая скорость подачи бутенов 1,1 ч⁻¹

| Система | Степень превращения бутенов, % | Состав продуктов C ₅ +, % (масс.) | | |
|---|--------------------------------|--|----------------|---------------------------------|
| | | C ₅ —C ₇ | C ₈ | C ₉ —C ₁₆ |
| γ-Al ₂ O ₃ | 14,41 | 0,96 | 73,99 | 25,05 |
| BO ₃ ³⁻ /γ-Al ₂ O ₃ | 76,74 | 2,74 | 49,46 | 47,80 |
| PO ₄ ³⁻ /γ-Al ₂ O ₃ | 30,11 | 0,43 | 72,41 | 27,16 |
| Cl ⁻ /γ-Al ₂ O ₃ | 30,26 | 0,66 | 56,65 | 42,68 |
| SO ₄ ²⁻ /γ-Al ₂ O ₃ | 73,12 | 4,52 | 41,79 | 53,69 |

Алкилирование изобутана бутенами

Процессы алкилирования, разработанные еще в начале 1940-х годов и основанные на использовании жидких кислот (серной и фтористоводородной), имеют ряд недостатков, обусловленных этими катализаторами (токсичность, коррозионная активность, необходимость разделения катализаторно-продуктовой смеси с последующей утилизацией отработавших кислот). Прогресс процесса промышленного алкилирования уже давно связывается с переходом от жидких кислот к твердым катализаторам. Наиболее перспективными и близкими к промышленному внедрению являются технологии твердокислотного алкилирования, основанные на использовании цеолитных катализаторов, а также анион-модифицированных оксидов металлов [82—84].

Согласно данным [85, 86], хлорированный оксид алюминия, получающийся при обработке γ-Al₂O₃ хлороводородом, обеспечивает активное протекание алкилирования изобутана (степень превращения в бутены до 85%, содержание углеводородов C₈ в готовом продукте 41% (масс.), содержание целевых триметилпентанов в составе C₈-фракции до 88%).

Катализаторы на основе хлорированного оксида алюминия, дополнительно модифицированные платиной, палладием или никелем для обеспечения воз-

можности гидрогенизационной регенерации, составляют основу процесса твердокислотного алкилирования AlkyleneTM, предлагаемого к внедрению американской фирмой UOP [77, 84].

Большое внимание исследователей процесса алкилирования получили системы на основе сульфатированного диоксида циркония (SZ). Получение алкилата с использованием SZ-катализатора возможно уже при -5 °С [13]. Из данных работ [87—89] следует, что состав алкилата, близкий к составу продуктов сернокислотного алкилирования, может быть получен на SZ-катализаторе при температуре 2 °С. Выход алкилата, близкий к стехиометрическому, был получен [90] при температуре процесса 24 °С. При этом содержание целевых триметилпентанов в алкилате достигало 70% (масс.).

Подробные исследования реакции алкилирования изобутана бутенами в присутствии массивных и нанесенных SZ-катализаторов были проведены совместно в ИППУ СО РАН и ИК СО РАН (В.К. Дулякин, А.В. Лавренов, Е.А. Паукштис, Б.С. Бальжинимаяев и др.) [15, 66, 67, 91—93]. Данные табл. 2 демонстрируют каталитические свойства разработанных катализаторов. Все катализаторы характеризуются высокой активностью в алкилировании и обеспечивают полное превращение бутенов и выход жидких изоалканов C₅+ не менее 1,8 г/г бутенов. Катализатор на основе сульфатированного диоксида циркония, нанесенный на силикагель, наиболее селективен и обеспечивает достижение практически тех же показателей процесса, что и при традиционном алкилировании с использованием серной кислоты.

Близкими к SZ каталитическими свойствами в алкилировании обладают системы на основе сульфатированного оксида титана [89]. По данным [94], вольфраматсодержащий диоксид циркония позволяет достигать лучшей селективности алкилирования по сравнению с системой SO₄²⁻/ZrO₂.

Гидроизомеризация алканов

При использовании сильнокислотных систем на основе хлорированного оксида алюминия и сульфатированного диоксида циркония, модифицированных платиной, реализуются максимально эффективные на сегодняшний день процессы гидроизомеризации алканов [30].

Алюмохлоридные катализаторы позволяют проводить гидроизомеризацию легких алканов при температуре 100—150 °С; достигаемые показатели близки к равновесным значениям. За один проход процесса октановое число смеси углеводородов C₅—C₆ повышается на 18—20 пунктов, октановое число конечного продукта составляет 83—92 (исследовательский метод).

Отечественный катализатор такого типа НИП-74 [26] был разработан еще в 1970-х годах. Современны-

Таблица 2

Показатели, характеризующие каталитические свойства цирконосульфатных систем в процессе алкилирования изобутана бутенами.

Сырье — промышленные бутан-бутеновая и изобутановая фракции; условия процесса: 40 °С, массовая скорость подачи бутенов 0,2 ч⁻¹

| Показатель | Катализатор | | |
|--|---|---|---|
| | SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ | SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ | SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ /SiO ₂ |
| Степень превращения бутенов, % | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Выход продуктов C ₅ +, г/г C ₄ = | 1,81 | 2,24 | 1,84 |
| Состав продуктов C ₅ +, % (масс.) | | | |
| C ₅ —C ₇ | 19,30 | 19,00 | 9,95 |
| триметилпентаны | 66,04 | 52,34 | 66,90 |
| диметилгексаны | 13,34 | 19,03 | 10,55 |
| другие C ₈ | 0,43 | 4,63 | 2,20 |
| C ₉ + | 0,89 | 5,00 | 10,40 |

ми разработчиками и поставщиками алюмохлоридных катализаторов изомеризации являются фирмы UOP, Engelhard, FIP. К числу основных эксплуатационных недостатков алюмохлоридных систем изомеризации относятся высокая чувствительность к примесям, потеря хлора, связанная с этим коррозия оборудования и необходимость непрерывного восполнения хлора путем дозирования в реакционную систему хлорирующих агентов.

Указанных недостатков практически полностью лишены катализаторы изомеризации на основе системы $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. Высокая активность и селективность изомеризации алканов $\text{C}_5\text{—C}_6$ на SZ-катализаторе достигается при температуре 120—170 °С. Как видно из рис. 2, превращение *n*-гексана на катализаторе $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ при температуре от 120 до 200 °С приводит к формированию продуктов изомеризации с высокой селективностью (не менее 96—97%). При этом выход наиболее ценного продукта — 2,2-диметилбутана — лишь на 10—15% (масс.) ниже соответствующих равновесных значений.

Повышение температуры процесса гидроизомеризации *n*-гексана до 250 °С приводит к развитию реакций гидрокрекинга и доминированию в продуктах алканов $\text{C}_1\text{—C}_4$. Гидрокрекинг более высокомолекулярных алканов $\text{C}_{10}\text{—C}_{16}$ на системах $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ при 120—150 °С [95—97] позволяет получать углеводороды $\text{C}_5\text{—C}_8$, которые также могут использоваться как компоненты экологически чистого бензина.

Первая версия промышленного цирконосульфатного катализатора изомеризации LPI-100 была разработана американской фирмой UOP в 1996—1997 годах. Несколько позже подобный катализатор, получивший название СИ-2, был создан в России в ОАО «НПП Нефтехим» и уже в течение нескольких лет успешно используется на целом ряде российских НПЗ [30, 98]. Близкие по свойствам катализаторы разработаны Институтом химии и химической технологии СО РАН [30, 99], а также совместно с Институтом катализа СО РАН и ИППУ СО РАН [53].

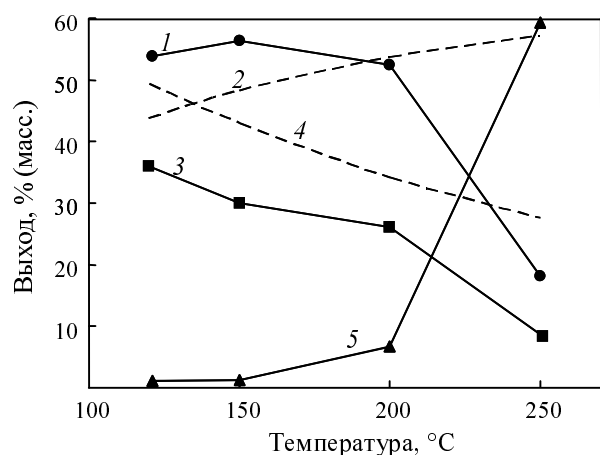


Рис. 2. Влияние температуры на превращение *n*-гексана в присутствии катализатора $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$:

1 — сумма 2,3-диметилбутана, 2- и 3-метилпентанов; 2 — равновесная кривая для суммы 2,3-диметилбутана, 2- и 3-метилпентанов; 3 — 2,2-диметилбутан; 4 — равновесная кривая для 2,2-диметилбутана; 5 — алканы $\text{C}_1\text{—C}_4$.

Условия процесса: 3,0 МПа, водород : *n*-гексан = 3:1, массовая скорость подачи *n*-гексана 1,0 ч⁻¹

Гидроизомеризация бензинов риформинга

Гидроизомеризация легкой части риформинг-бензинов, имеющей температуру конца кипения 90—100 °С, является современным способом получения компонента экологически чистого бензина с содержанием бензола не более 1%(об.). При этом в качестве катализаторов без каких-либо особых изменений могут быть использованы бифункциональные катализаторы гидроизомеризации алканов, в том числе системы на основе сульфатированного [100] или вольфраматсодержащего диоксида циркония [101—103].

В ходе гидроизомеризации, проводимой в условиях избытка водорода при температуре 200—300 °С, бензол практически полностью переводится в циклогексан, который под действием кислотных функций катализатора изомеризуется в метилциклопентан. Из-за близости октановых характеристик бензола и метилциклопентана октановое число продуктов гидроизомеризации может оставаться неизменным или даже возрастать за счет частичной изомеризации алканов.

Гидроизомеризация может быть использована и для снижения общего содержания ароматических углеводородов в современных бензинах. Например, толуол, как и бензол, может полностью гидрироваться на вольфраматсодержащем диоксиде циркония, модифицированном платиной или другими металлами, с образованием циклоалкановых углеводородов, а также алканов в результате раскрытия циклов [104].

Нами был изучен процесс гидроизомеризации промышленного риформинг-бензина с использованием в качестве катализатора системы $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. Как следует из данных, представленных в табл. 3, степень гидрирования ароматической части риформинг-бензина составляет более 99%. Образующиеся при этом первичные продукты — алкилциклогексаны — претерпевают изомеризацию в алкилциклопентаны, содержание которых в продуктовой смеси достигает более 38%(масс.). За счет процессов гидрогенолиза и гидрокрекинга суммарное содержание алканов в продуктах повышается почти на 10%(масс.) по сравнению с исходным сырьем. Соотношение содержаний изоалканов и алканов нормального строения увеличивается в 1,4 раза.

В конечном итоге путем смешения традиционного риформинг-бензина с продуктами его гидроизомеризации можно получать высокооктановые компоненты бензина с октановым числом 90—95 и содержанием

Таблица 3

Углеводородный состав сырья и продуктов гидроизомеризации риформинг-бензина на системе $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

Условия процесса: 200 °С, 1,5 МПа; водород : углеводороды = 8:1, массовая скорость подачи жидкого сырья 0,5 ч⁻¹

| Компоненты | Содержание, %(масс.) | |
|-------------------|----------------------|-------------------------|
| | сырье | продукты C_5^+ |
| <i>n</i> -Алканы | 7,96 | 8,23 |
| Изоалканы | 18,52 | 27,44 |
| Алкены | 2,15 | 0,00 |
| Алкилциклопентаны | 1,75 | 38,48 |
| Алкилциклогексаны | 0,93 | 25,19 |
| Арены | 68,68 | 0,66 |

ароматических углеводородов, пониженном до 50%(масс.) и менее.

Получение дизельного топлива

Один из современных подходов к улучшению свойств сульфидных катализаторов гидроочистки дизельного топлива базируется на использовании в качестве носителя оксида алюминия с усиленными характеристиками кислотности. По данным исследований [105–108], наиболее эффективными кислотными модификаторам алюмооксидного носителя катализаторов гидроочистки могут быть соединения бора. Это связывается не только с обеспечением оптимального уровня кислотных свойств катализаторов, но и со стабильностью боратсодержащих носителей при повышенных температурах, а также в среде водорода.

Уникальным решением экологических проблем эксплуатации дизельного транспорта является использование в качестве топлива алкиловых эфиров жирных кислот [109]. Эти компоненты, получившие название биодизеля, можно применять непосредственно в чистом виде и в качестве добавок к традиционному дизельному топливу. Алкоголиз (этерификация) жирных кислот растительного или животного происхождения с получением соответствующих эфиров может осуществляться на сульфат- и вольфраматсодержащем диоксиде циркония при температуре 120–170 °С [110, 111]. Высокоактивным катализатором этерификации считается сульфатированный диоксид олова [112]. Протекание реакций этерификации известно также в присутствии боратсодержащего оксида циркония [113]. Для понижения температуры застывания биодизельного топлива и обеспечения возможности его использования в зимних условиях предложено проводить дополнительную его обработку путем жидкофазной изомеризации на сульфатированном диоксиде циркония при 125 °С [114].

Авторами [115] была показана возможность одновременного получения дизельных и бензиновых фракций углеводородов путем гидрокрекинга растительного масла на сульфатированном диоксиде циркония при температуре 400–430 °С.

Заключение

Анион-модифицированные оксиды металлов являются одними из первых катализаторов, использованных в промышленной нефтепереработке. Возможности простого синтеза и широкого варьирования кислотных и структурных свойств позволяют рассматривать анион-модифицированные оксиды в качестве эффективных катализаторов различных процессов получения компонентов топлив.

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в последние десятилетия в области цеолитного катализа, оксидные системы с развитыми кислотными свойствами продолжают составлять основу традиционных технологий риформинга и изомеризации углеводородов. Ближайшие перспективы промышленного распространения анион-модифицированных оксидов металлов, по-видимому, будут связаны с процессами олигомеризации и алкилирования углеводородов C₂–C₄. Эти процессы являются не только наиболее совершенными способами получения экологически чистых топлив, но и способствуют развитию таких базовых технологий глубокой переработки нефти и газа, как крекинг и пиролиз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. Пер. с япон. Под ред. А.Л. Клячко. М.: Мир, 1993, 176 с.
2. Zhang W., Sun M., Prins R. J. Phys. Chem., 2002, v. 106, p. 11805–11809.
3. Zhang W., Sun M., Prins R. Ibid., 2003, v. 107, p. 10977–10982.
4. Przystajko W., Fiedorow R., Lana I.G.D. Appl. Catal., 1985, v. 15, p. 265–275.
5. Yang T.-S., Chang T.-H., Yeh C.-T. J. Mol. Catal., A: Chem., 1997, v. 123, p. 163–169.
6. Yang T.-S., Chang T.-H., Lin C.-H., Yeh C.-T. Ibid., 2000, v. 159, p. 397–402.
7. Панов А.Г., Иванов А.В., Кустов Л.М., Казанский В.Б. Кинетика и катализ, 1997, т. 38, № 3, с. 468–473.
8. Noda L.K., de Almeida R.M., Probst L.F. D., Gonzalves N.S. J. Mol. Catal., A:Chem., 2000, v. 225, p. 39–46.
9. Jin T., Yamaguchi T., Tanabe K. J. Phys. Chem., 1986, v. 90, p. 4794–4796.
10. Chen F.R., Coudurier G., Joly J.F., Vedrine J.C. J. Catal., 1993, v. 143, p. 616–620.
11. Kustov L.M., Kazansky V.B., Figueras F., Tichit D. Ibid., 1994, v. 150, p. 143–147.
12. Arata K. Adv. Catal., 1990, v. 37, p. 165–211.
13. Arata K. Appl. Catal., A, 1996, v. 146, p. 3–32.
14. Li X., Nagaoka K., Lercher J.A. J. Catal., 2004, v. 227, p. 130.
15. Лавренов А.В. Дисс.... канд. хим. наук. Томск, ИППУ СО РАН, 2004.
16. Barton D.G., Soled S.L., Iglesia E. Topics in Catalysis, 1998, v. 6, p. 87–89.
17. Брей В.В. Теорет. и эксперим. химия, 2005, т. 41, № 3, с. 156.
18. Sibeijn M., van Veen J.A.R., Blik A., Moulijn J.A. J. Catal., 1994, v. 145, p. 416–428.
19. Фионов А.В., Харланов А.Н., Лунина Е.В. Ж. физ. химии, 1996, т. 70, № 6, с. 1027–1031.
20. Samoilova R.I., Dikanov S.A., Fionov A.V. e.a. J. Phys. Chem., 1996, v. 100, p. 17621–17629.
21. Peil K.P., Galya L.G., Marcellin G. J. Catal., 1989, v. 115, p. 441–451.
22. Matsushashi H., Kato K., Arata K. Proc. Int. Symp. on Acid-Base Catalysis II, Stud. Surf. Sci. Catal., 1994, v. 90, p. 251–256.
23. Wang W.-J., Chen Y.-W. Catal. Lett., 1991, v. 10, p. 297–304.
24. Bautista F.M., Campelo J.M., Garcia A. e.a. J. Catal., 1998, v. 173, p. 333–344.
25. Bautista F.M., Campelo J.M., Garcia A. e.a. Appl. Catal., 1998, v. 170, p. 159–168.
26. Бурсиан Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. Л.: Химия, 1985, 192 с.
27. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов: Химия и технология. Л.: Химия, 1985, 224 с.
28. Патент РФ № 2135443, опуб. 27.08.99.
29. Yamaguchi T. Appl. Catal., A, 1990, v. 61, p. 1–25.
30. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Твердохлебов В.П., Санников А.Л. Технологии нефти и газа, 2005, № 3, с. 20–31.
31. Козорезов Ю.И. Алкилирование на гетерогенизированных кислотках. Краснодар, 1996, 171 с.
32. Басова И.А., Лавренов А.В., Финевич В.П. Актуальные проблемы нефтехимии. Тез. II Росс. конф. Уфа: Государственное издательство научно-технической литературы «Реактив», 2005, с. 169.
33. Лавренов А.В., Уржунцев Г.А., Паукитис Е.А. и др. Ж. прикл. химии, 2002, т. 75, № 11, с. 1864–1868.
34. Lin C., Chen Y.-W. Catal. Lett., 1993, v. 19, p. 99–108.
35. Sato S., Hasebe S., Sakurai H., Urabe K., Izumi Y. Appl. Catal., 1987, v. 29, p. 107–115.
36. Dumeignil F., Rigole M., Guelton M., Grimblot J. Chem. Mater., 2005, v. 17, p. 2361–2368.
37. Dumeignil F., Rigole M., Guelton M., Grimblot J. Ibid., 2005, v. 17, p. 2369–2377.
38. Tsai M.C., Chen Y.M. Catal. Lett., 1990, v. 6, p. 225–236.
39. Yadav G.D., Nair J.J. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, v. 33, p. 1–48.

40. Song X., Sayari A. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1996, v. 38, p. 329–412.
41. Иванов А.В., Кустов Л.М. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2000, т. 44, № 2, с. 21–52.
42. Ward D., Ko E. J. Catal., 1995, v. 159, p. 321–326.
43. Бедило А.Ф. Дисс...канд. хим. наук. Новосибирск, ИК СО РАН, 1999.
44. Ardizzone S., Bianchi C.L., Cappelletti G., Porta F. J. Catal., 2004, v. 227, p. 470–478.
45. Bedilo A.F., Ivanova A.S., Pakhomov N.A., Volodin A.M. J. Mol. Catal., A:Chem., 2000, v. 158, p. 409–412.
46. Morterra C. Catal. Lett., 2001, v. 73, p. 113–119.
47. Hua W., Xia Y., Yue Y., Gao Z. J. Catal., 2000, v. 196, p. 104.
48. Hua W., Goepfert A., Sommer J. Ibid., 2001, v. 197, p. 406.
49. Canton P., Olindo P., Pinna F. e.a. Chem. Mater., 2001, v. 13, p. 1634–1639.
50. Moreno J.A., Poncelet G. Proc. 13th Int. Congress on Catalysis, Paris, France, 2004, P1-116.
51. Moreno J.A., Poncelet G. J. Catal., 2001, v. 203, p. 453–465.
52. Melada S., Canton P., Signoretto M. e.a. Proc. 13th Int. Congress on Catalysis, Paris, France, 2004, P1-110.
53. Патент РФ № 2273517, опуб. 10.04.2006.
54. Иванов А.В., Васина Т.В., Маслобойщикова О.В. и др. Кинетика и катализ, 1999, т. 39, № 3, с. 396–406.
55. Adeeva V., Lei G.D., Sachtlar W.M.H. Appl. Catal., A, 1994, v. 118, L11-L15.
56. Adeeva V., Lei G.D., Sachtlar W.M.H. Catal. Lett., 1995, v. 33, p. 135–141.
57. Wan K.T., Khouw C.B., Davis M.E. J. Catal., 1996, v. 158, p. 311.
58. Jentoft F.C., Hahn A., Wild U. Cm. [50], P1-124.
59. Klose B.S., Jentoft F.C., Schlogl R. J. Catal., 2005, v. 233, p. 68.
60. Luy J., Yori J., Castro A., Parera J.M. React. Kinet. Catal. Lett., 1988, v.36, p. 275–283.
61. Grau J., Vera C. R., Parera J. M. Appl. Catal., A, 1998, v. 172, p. 311–326.
62. Vera C.R., Pieck C.L., Shimizu K., Parera J.M. Proc. 7th Int. Symp. on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Stud. Surf. Sci. Catal., 1998, v. 118, p. 369–376.
63. Lei T., Xu J.S., Tang Y., Hua W.M., Gao Z. Appl. Catal., A, 2000, v. 192, p. 181–188.
64. Wang W., Wang J.-H., Chen C.-L., Xu N.-P., Mou C.-Y. Catal. Today, 2004, v. 97, p. 307–313.
65. Guo C., Yu Z., Qian Z., Huang J., Xu Y. Proc. Int. Symp. on Acid-Base Catalysis II, Stud. Surf. Sci. Catal., 1994, v. 90, p. 543–548.
66. Paukshtis E.A., Duplyakin V.K., Finevich V.P., e.a. Proc. 12th Int. Congr. on Catalysis, Stud. Surf. Sci. Catal., 2000, v. 130, p. 2543–2548.
67. Лавренов А.В., Перелевский Е.В., Финевич В.П. и др. Ж. прикл. химии, 2003, т. 76, № 11, с. 570–578.
68. Serra J.M., Chica A., Corma A. Appl. Catal., A, 2003, v. 239, p. 35.
69. Benítez V.M., Yori J.C., Vera C.R., Pieck C.L., Grau J.M., Parera J.M. Ind. Eng. Chem. Res., 2005, v. 44, p. 1716–1721.
70. Xu B.-Q., Cheng S.-B., Zhang X., Zhu Q.-M. Catal. Today, 2000, v. 63, p. 275–282.
71. Benítez V.M., Vera C.R., Pieck C.L., Lacamoire F.G., Yori J.C., Grau J.M., Parera J.M. Ibid., 2005, v. 107–108, p. 651–656.
72. Mantilla A., Tzompantzi F., Ferrat G., Lyppez-Ortega A., Alfaro S., Gymez R., Torres M. Ibid., 2005, v. 107–108, p. 707–712.
73. Mantilla A., Ferrat G., Lyppez-Ortega A. e.a. J. Mol. Catal., A:Chem., 2005, v. 228, p. 333–338.
74. Iglesia E., Soled S.L., Kramer G.M. J. Catal., 1993, v. 144, p. 238.
75. Butler A.C., Nicoladies C.P. Catal. Today, 1993, v. 18, p. 443–471.
76. Лавренов А.В., Островский Н.М., Деманов Ю.К. Нефтехимия, 2001, т. 41, № 2, с. 144–148.
77. Майстер Д.М., Блэк С.М., Малдун Б.С., Уэй Д.Г., Роезелер К.М. Нефтегазовые технологии, 2000, № 5, с. 96–103.
78. de Klerk A., Enelbrecht D.J., Boikanyo H. Ind. Eng. Chem. Res., 2004, v. 43, p. 7449–7455.
79. de Klerk A. Ibid., 2006, v. 45, p. 578–584.
80. Богдан В.И. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2004, т. 48, № 6, с. 84–91.
81. Kolah A.K., Qi Z., Mahajani S.M. Chem. Innovation, 2001, v. 31, № 3, p. 15–21.
82. Weitkamp J., Traa Y. Handbook of Heterogeneous Catalysis. (Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Weinheim, VCH, 1997, v. 4, p. 2039–2069.
83. Weitkamp J., Traa Y. Catal. Today, 1999, v. 49, p. 193–199.
84. Hommeltoft S.I. Appl. Catal., A, 2001, v. 221, p. 421–428.
85. Clet G., Goupil J.M., Szabo G., Cornet D. J. Mol. Catal., A:Chem., 1999, v. 148, p. 253–264.
86. Clet G., Goupil J.M., Szabo G., Cornet D. Appl. Catal., A, 2000, v. 202, p. 37–47.
87. Corma A., Juan-Rajadell M.I., López-Nieto J.M., Martínez A., Martínez C. Ibid., A, 1994, v. 111, p. 175–189.
88. Corma A., Martínez A., Martínez C. J. Catal., 1994, v. 149, p. 52–60.
89. Corma A., Martínez A., Martínez C. Appl. Catal., A, 1996, v. 144, p. 249–268.
90. Xiao X., Tierney J.W., Wender I. Ibid., A, 1999, v.183, p. 209–219.
91. Лавренов А.В., Финевич В.П., Кирилов В.Л. и др. Нефтехимия, 2003, т. 43, № 5, с. 361–365.
92. Лавренов А.В., Дулякин В.К., Паукитис Е.А., Бальжинимавев Б.С. Сб. тез. VII Росс. конф. «Механизмы каталитических реакций», Новосибирск, 2006, т. 1, с. 210–212.
93. Лавренов А.В., Дулякин В.К. Актуальные проблемы нефтехимии. Тез. II Росс. конф., Уфа: Государственное издательство научно-технической литературы «Реактив», 2005, с. 61.
94. Sun W., Zhao Z., Guo C., Ye X., Wu Y. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, v. 39, p. 3717–3725.
95. Keogh R.A., Srinivasav R., Davis B.H. Appl. Catal., A, 1996, v. 140, p. 47–57.
96. Venkatesh K.R., Hu J., Wang W., Holder G.D., Tierney J.W., Wender I. Energy a. Fuels, 1996, v. 10, p. 1163–1170.
97. Benítez V.M., Yori J.C., Grau J.M., Pieck C.L., Vera C.R. Ibid., 2006, v. 20, p. 422–426.
98. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., Жарков Б.Б., Шакун А.Н. Технологии нефти и газа, 2005, № 1, с. 3–9.
99. Патент РФ № 2236291, опуб. 20.09.2004.
100. Soled S.L., Iglesia E., Kramer G.M. Proc. Int. Symp. on Acid-Base Catalysis II, Stud. Surf. Sci. Catal., 1994, v. 90, p. 531–536.
101. Arribas M.A., Marquez F., Martinez A. J. Catal., 2000, v. 190, p. 309–320.
102. Wakayma T., Matsushashi H. J. Mol. Catal. A: Chem., 2005, v. 239, p. 32–41.
103. Benítez V.M., Grau J.M., Yori J.C., Pieck C.L., Vera C.R. Energy and Fuels, 2006, v. 20, p. 1791–1798.
104. Маслобойщикова О.В., Хелковская-Сергеева Е.Г., Богдан В.И., Васина Т.В., Кустов Л.М. Ж. физ. химии, 2006, т. 80, № 4, с. 646–652.
105. Chen Y.-W., Tsai M.-C. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, v. 36, p. 2521–2525.
106. Yasuda H., Kameoka T., Sato T., Kijima N., Yoshimura Y. Appl. Catal., A, 1999, v. 185, L199–L201.
107. Torres-Mancera P., Ramirez J., Cuevas R., Gutiérrez-Alejandre A., Murrieta F., Luna R. Catal. Today, 2005, v. 107–108, p. 551–558.
108. Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J. Ind. Eng. Chem. Res., 2006, v.45, p. 544–552.
109. Боумэн М., Хиллигосс Д., Расмуссен С. Нефтегазовые технологии, 2006, № 6, с. 114–117.
110. Omota F., Dimian A.C., Bliet A. Chem. Eng. Sci., 2003, v. 58, p. 3175–3185.
111. Yadav G.D., Murkute A.D. J. Catal., 2004, v. 224, p. 218–223.
112. Furuta S., Matsushashi H., Arata K. Appl. Catal., A, 2004, v. 269, p. 187–191.
113. Madje B.R., Patil P.T., Shindalkar S.S., Benjamin S.B., Shingare M.S., Dongare M.K. Catal. Commun., 2004, v. 5, p. 353–357.
114. Yori J.C., D'Amato M.A., Grau J.M., Pieck C.L., Vera C.R. Energy and Fuels, 2006, v. 20, p. 2721–2726.
115. Charusiri W., Vitidsant T. Ibid., 2005, v. 19, p. 1783–1789.