

УДК 547.313 + 678.742.2

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСШИХ ОЛЕФИНОВ ИЗ ЭТИЛЕНА

© 2014 г. Г.П. Белов

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

Материал II Российско-Азербайджанского симпозиума «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (сентябрь 2013 г., Санкт-Петербург)

Введение

Одним из стратегических направлений в области нефтехимии является разработка технологий получения и переработки высших олефинов, в том числе линейных α -олефинов, получаемых олигомеризацией этилена. Этилен является основным сырьем нефтехимической промышленности и используется главным образом для производства полиэтилена. Масштабы его производства приблизились к 100 млн т в год и продолжают расти. Решению проблем получения линейных α -олефинов способствовали успехи химии металлорганических соединений.

Развитие и широкомасштабная реализация технологий получения и переработки этилена и пропилена привели к возникновению и развитию химии и технологии высших олефинов от C_4 до C_{40} . Можно выделить пять основных промышленных методов получения высших олефинов [1], причем два последних получили развитие в последние тридцать лет благодаря успехам в области применения комплексных металлорганических катализаторов в гомогенном катализе:

1. Парофазный термокрекинг n -парафинов при 550–650 °C, давлении 0,07–2,8 МПа и времени пребывания продуктов крекинга в реакционной зоне 2–10 с.

2. Высокотемпературное дегидрирование n -парафинов.

3. Высокотемпературная олигомеризация этилена. Может быть осуществлена одним из двух способов:

— двухстадийный процесс, в котором наращивание цепи в AlR_3 ведут при температуре 100–140 °C и давлении этилена 20–25 МПа, а вытеснение α -олефинов — при температуре 260–310 °C и давлении 1–2 МПа;

— одностадийный процесс, в котором обе стадии совмещены и проводятся при температуре 190–220 °C и давлении 23–25 МПа.

4. Низкотемпературная (30–120 °C) неселективная олигомеризация этилена с использованием металлорганических комплексных катализаторов, содержащих титан [2], цирконий [3], палладий [4], никель [5], кобальт [6], железо [7] или хром [8].

5. Низкотемпературная (10–120 °C) селективная олигомеризация этилена с использованием металлорганических комплексных катализаторов, содержащих титан [2] или хром [8].

В период 1980–1990 гг. темпы роста мирового производства высших олефинов составляли 10–15 мас.% в год. С 1990 по 2000 г. годовой прирост производства высших олефинов составил 4,5–5,0 мас.%. В 1999 г. произведено 2,6 млн т, в 2003 г. — 3,5 млн т, в 2005 г. — 4,2 млн т высших олефинов. Мировое производство в 2006 г., среднегодовая потребность на ближайшие 10–15 лет и основные источники наиболее востребованных высших линейных α -олефинов представлены в табл. 1.

Основными областями в химической и нефтехимической промышленности, в которых применяются линейные α -олефины, являются производство сополимеров этилена и пропилена с α -олефинами, полибутилена, полигексена — 40 %, высших спиртов — 19 %, исходного сырья при получении всесезонных низкозастывающих экологически чистых полиолефиновых масел для автотракторной, авиационной и многих других видов современной техники, поверхностноактивных (в том числе бытовых моющих) препаратов — 14 %, теплоносителей, пластификаторов, смазок, присадок, восков и многих других веществ — 27 %. Отдельного рассмотрения заслуживает проблема получения и первичной переработки высших β -олефинов (*цис*- и *транс*-бутенов-2, гексенов, октенов, деценов), изобутилена, а также сложных по составу фракций пиролиза нефтепродуктов.

Белов Г.П. – д-р хим. наук, проф., зав. лабораторией каталитических превращений олефинов. Тел.: 8(496) 522-26-42.
E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

Таблица 1

Мировое потребление α -олефинов [9] по состоянию на конец 2006 г.

Наименование	Линейные α -олефины	Бутен-1	Гексен-1
Спрос, млн т	4,3	1,1	0,650
Среднегодовое увеличение потребности (2007–2020), %	3,5	5,3	4,7
Источник получения α -олефинов	Неселективная олигомеризация этилена, 90 %	Селективная димеризация этилена, 35 %	Селективная тримеризация этилена, ≤ 10 %

Процессы олигомеризации этилена можно условно разделить на селективные и неселективные. К первым относятся реакции и процессы, в которых селективно образуются индивидуальные линейные α -олефины, ко вторым — такие, в которых образуется смесь гомологов линейных α -олефинов от C_2 до C_{40} наряду с другими высшими олефинами. При таком рассмотрении к селективным процессам относятся процессы селективной олигомеризации этилена в бутен-1 и гексен-1, называемые часто процессами ди- и тримеризации этилена. По-видимому, в ближайшем будущем будут найдены катализаторы селективной тетramerизации этилена в октен-1 (уже достигнута 60 %-ная селективность по октену-1 [10] и пентамеризации этилена в децен-1.

Ниже приводятся обобщения научных достижений и промышленных разработок в области олигомеризации этилена преимущественно в линейные α -олефины.

Неселективная олигомеризация

На сегодня до 90 % всех потребляемых линейных α -олефинов производится в мире в основном крупными промышленными фирмами Shell, Chevron-Philips, Ineos, BP Amoco из смеси высших олефинов C_4 – C_{30} (табл. 2). Выделить из этой смеси такие линейные α -олефины, как бутен-1, гексен-1, октен-1 полимеризационной степени чистоты крайне трудно, и поэтому разработаны дополнительные методы доочистки этих α -олефинов от винилиденовых олефинов и кислородсодержащих примесей [11]. Естественно, все это значительно увеличивает стоимость вышеизложенных α -олефинов, поэтому в мире в последние двадцать лет в ведущих научных центрах и химических фирмах активно проводились исследования по поиску новых катализаторов, позволяю-

ящих существенно сузить спектр получаемых высших олефинов и увеличить выход α -олефинов.

В табл. 2 представлены основные результаты НИР, доведенных до уровня опытных и опытно-промышленных разработок в России и Азербайджане. В период 60–70-х гг. XX в. большой комплекс НИР по олигомеризации этилена был выполнен во ВНИИ мономеров (г. Ярославль) [12, 13], во ВНИИОлефин и Институте нефтехимических процессов АН (г. Баку) [14, 15], в Институте нефтехимического синтеза РАН (г. Москва) [16, 17], в Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка) [18–20] и ООО «Ставролен» (г. Буденновск) [21]. Лицензия на научно-техническую разработку процесса синтеза высших олефинов, выполненную в Институте проблем химической физики РАН под руководством доктора химических наук, профессора Матковского П.Е., была продана фирме Linde. Последняя совместно с фирмой Sabic доработали этот процесс и уже в 2006 г. в Аль-Джубайль (Саудовская Аравия) построили первую промышленную установку мощностью 150 тыс. т/год линейных α -олефинов с массовым балансом по олефинам, мас.%: C_4 – 40, C_6 – 34,4, C_8 – 25,5, C_{10} – 17,5, C_{12} – C_{18} – 28 и C_{20+} – 4. Последние три строчки табл. 2 относятся к разработанным новым процессам.

Селективная олигомеризация

Синтез бутена-1. Впервые о возможности получения бутена-1 из этилена в присутствии смеси $A_1(C_2H_5)_3$ и $Ti(O—C_4H_9)_4$ или $Zr(O—C_4H_9)_4$ было сообщено К. Циглером [22]. При этом было показано, что наряду с бутеном-1 образуется и гексен-1. Затем фирма «Монтекатини» запатентовала способ димеризации этилена в присутствии алcoxсидов переходных металлов IVa, Va и VIa групп с алкила-

Таблица 2

Промышленные процессы неселективной олигомеризации этилена

Фирма	Название процесса	Каталитическая система	Температура, °C	Состав олефинов	Рабочее давление, МПа
Ineos	Ethyl	AlR ₃ -модификатор	100–120	C ₄ –C ₃₀₊	10–12
BP Amoco		AlR ₃	130–140	C ₄ –C ₁₈	19
Chevron Phillips	Gulfene	Al-органическое соединение + + Ni комплекс	40–100	C ₄ –C ₃₀₊	3–6
Idemitsu		Zr + Al-органические соединения (смесь) + + производная тиофена	100–150	C ₄ –C ₂₀	
Shell	Shop	Ni-комплекс	50–120	C ₆ –C ₃₀₊	2–15
IFP-Axens	Alphaselect	Zr + Al-органические соединения + + модификатор	40–150	C ₄ –C ₁₀	0,5–15
UOP	Linear-1	Ni-комплекс	30–80	C ₄ –C ₁₀	6–14
Sabic-Linde	α-Sablin	Zr + Al-органические соединения	60–100	C ₄ –C ₁₈	2–3

ми металлов I, II и III групп периодической системы Менделеева [23]. В 1964 г. были опубликованы два японских патента на способ получения бутена-1 [24, 25], существенным отличием которого от известных способов являлось применение водорода в процессе димеризации этилена в присутствии Ti(OR)₄ и AlR₃.

В 70–90-е гг. ХХ в. в Институте проблем химической физики РАН совместно с рядом отраслевых организаций был выполнен большой комплекс научных и прикладных исследований в области селективной олигомеризации этилена в бутен-1 в неполярных (*n*-гептан, толуол, бутен-1, бутен-гексеновая фракция) и полярных (хлористый этил, простые эфиры) средах:

- детальное изучение кинетических закономерностей димеризации этилена на каталитической системе Ti(OR)₄·AlR₃, природы образующихся промежуточных соединений и их роли в процессе димеризации этилена в бутен-1 [26–33];

- выяснение строения активных центров и механизма их действия [34–36];

- изучение влияния различных факторов на кинетику и селективность димеризации этилена в бутен-1 [37–43];

- разработка математической модели реакции димеризации этилена [44];

- поиск модификаторов базовой каталитической системы, повышающих селективность процесса [45–48];

- выявление оптимальных технологических режимов процесса на опытных установках и разработка принципиальной технологической схемы для промышленного производства [49–52].

По результатам проведенных исследований получено более 30 авторских свидетельств СССР, патентов США, Франции, Германии и других стран. Впервые в мире промышленный вариант высокоселективного процесса синтеза бутена-1 полимеризационной чистоты в среде бутен-гексеновой фракции был реализован в 1982–1983 гг. в ОАО «Ставропольполимер» (г. Буденновск) и ОАО «Казаньоргсинтез» (г. Казань).

Процесс димеризации осуществляется на каталитической системе Ti(OCH₃)₄–AlR₃–модификатор (электронодонорное соединение) в пустотелом реакторе колонного типа при температуре 65–90 °C и давлении 0,5–0,8 МПа. В качестве абсорбента используются гексены. В процессе димеризации этилена образуются бутен-1, 3-метилпентен-1, 2-этил-

бутен-1, гексен-1 и небольшое количество полимера. Содержание названных компонентов зависит от различных факторов и может колебаться в достаточно широких пределах, мас. %: бутен-1 — 90—95; гексен-1 — 0,3—0,6; 3-метилпентен-1 — 1,5—3,0; 2-этилбутен-1 — 3,0—6,0; полимер — 0,001—0,04.

Логическим развитием научно-исследовательских и опытно-промышленных работ, выполненных в ИПХФ РАН совместно с ОАО «Ставропольполимер» и ОАО «Казаньоргсинтез», была покупка Французским институтом нефти у России в начале 80-х гг. ХХ в. лицензии на процесс селективной димеризации этилена в бутен-1. Последний, получив во Франции собственный патент на модификацию титанового катализатора, начал уже в середине 1980-х гг. активно продвигать процесс селективной димеризации этилена в бутен-1 под фирменным названием «Alfabutol». Процесс осуществляется при температуре 55 °С и давлении 2,5 МПа в среде бутена-1 на каталитической системе $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4 - Al(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — модификатор (электронодонорное соединение). К настоящему времени по всему миру ра-

ботают 30 установок, производящие около 710 тыс. т бутена-1 в год.

В России продолжают функционировать установки получения бутена-1, построенные в начале 1980-х гг., а в 2008 г. в ОАО «Казаньоргсинтез» была построена новая установка производительностью 20,5 тыс. т бутена-1 в год по усовершенствованной технологической схеме, позволяющей работать при 40—70 °С и давлении 2—3 МПа с использованием в качестве растворителя как гексеновой фракции, образующейся в процессе синтеза бутена-1, так и самого бутена-1.

В последние годы появился ряд публикаций о возможности проведения селективной димеризации этилена в бутен-1 на некоторых комплексах никеля [53—55].

Синтез гексена-1. К настоящему времени в мировой литературе опубликовано около 200 патентов по проблеме получения гексена-1 путем селективной тримеризации этилена. Разработанный фирмой Phillips процесс селективной тримеризации этилена в гексен-1 был реализован в промышленном мас-

Таблица 3

Опытно-промышленные разработки ученых России и стран СНГ по неселективной олигомеризации этилена

Наименование	Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН)	Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН	АО «Ставропольполимер» ИПХФ РАН	ВНИИОлефин, Институт нефтехимических процессов, Азербайджан
Компоненты каталитической системы	$Zr(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 / (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ в толуоле	Zr-олигодиенильный комплекс. Гель-иммобилизованные Ni-катализаторы	$ZrO(\text{OCOR})_2 / Al(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} / \text{CCL}_4$	$Ti\text{Cl}_4 / \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 / Zn[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2]_2\text{ZrCl}_4$ $Zr(\text{OCOR})_4 - Al$ -органическое соединение
Растворитель	Толуол	Толуол, изопентан, гексан	Толуол	Бензол, толуол
Катализатор, моль/моль	$Zr(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 / (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3 = 27$	$C_{\text{Zr}} = 1 \div 4$ ммоль/л		Нет данных
Мольное соотношение	$Al/Zr = 5 \div 10$	$Al/Zr = 5 \div 10$	$Al(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} / ZrO(\text{OCOR})_2 = 10 \div 20$	$Ti\text{Cl}_4 / \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 = (1 : 15) - 20$
Температура, °С	60—80	50—90	20—150	0—20
Давление, МПа	0,5—1,0	0,55—0,80	0,5—10,0	0,3—0,4 атм
Селективность, %	98—99		56—76	90—95
Состав олефинов, мас. %	$C_4 - C_{30}; C_4 - C_8 - 78;$ $C_{10} - C_{20} - 21; C_{22+} - 1$	$C_4 - C_{16}$	$C_4 - C_{16}; C_4 - 10,6 - 26,7;$ $C_6 - 10,66 - 19,90;$ $C_8 - C_{16} - 18,28 - 27,30$	$C_4 - C_{30}$

штабе в 2003 г. в Катаре (установка на 47 тыс. т/год гексена-1) [56]. В основу процесса были заложены патенты, полученные в ходе разработки процесса в период 1993–1999 гг. [57–65]. Проведенные научные исследования позволили фирме Phillips сформулировать основные критерии выбора каталитической системы и разработать технологические схемы приготовления катализатора и самого процесса тримеризации этилена при рабочем давлении в реакторе 5,5 МПа и температуре 110 °C.

Особенно активно, судя по числу полученных к 2005 г. патентов, начали работать над этой проблемой крупнейшие мировые фирмы по производству альфа-олефинов: Tosoh Corporation (Япония), Amoco Corporation (США), British Petroleum (Великобритания) и Sasol Technology (ЮАР). Применяя тридентатные P,P,P-, бис-фосфиновые и бис-сульфаниловые лиганды типа PNP и SNS в сочетании с соединениями хрома(III) была достигнута высокая активность: десятки-сотни килограмм гексена-1 на грамм хрома в час и селективность выше 80 % [66–68].

В России исследования тримеризации этилена в гексен-1 проводятся в Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка) [69–71], ООО «НИОСТ» и Институте химии нефти СО РАН (г. Томск) [72–74].

Синтез октена-1. Наиболее перспективным методом получения октена-1 полимеризационной чистоты является метод селективной тетramerизации этилена, который стал возможен благодаря открытию новых катализаторов на основе комплексов хрома с дифосфиновыми лигандами типа PNP. Некоторые из этих комплексов применяются также и при тримеризации этилена в гексен-1. Достигнутая селективность по октену-1 составляет 60–70 %, в качестве побочных продуктов образуются до 15–20 % гексена-1 и олефины C₁₀–C₁₄ [75]. Фирмой Sasol, которая последние несколько лет активно занималась работами по поиску высокоактивных комплексов хрома с би- и тридентатными фосфор- и азотсодержащими лигандами, планировалось к концу 2013 г. построить завод, производящий 100 тыс. т/год октена-1 (преимущественно) и гексена-1 [76].

Заключение

Анализ выполненных научных исследований и реализованных промышленных процессов олигомеризации этилена в линейные α-олефины показывает, что основным направлением этих работ яв-

ляется поиск и разработка каталитических систем, позволяющих максимально селективно получать целевые высшие α-олефины высокой (так называемой полимеризационной) степени чистоты. В настоящее время к таким процессам можно отнести селективный процесс «Alphabutol» получения бутена-1 димеризацией этилена на титансодержащем катализаторе и процесс «α-Sablin» олигомеризации этилена на цирконийсодержащем катализаторе. Научные основы этих процессов были разработаны в Институте проблем химической физики РАН в сотрудничестве с рядом отраслевых организаций.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы № 3 фундаментальных научных исследований президиума РАН.

Литература

1. Азингер Ф. // Химия и технология моноолефинов. М.: ГОНТИ, 1960. С. 739.
2. Tobisch S., Ziegler T. // Organometallics. 2004. Vol. 23. P. 4077.
3. Белов Г.П. // Нефтехимия. 1994. Т. 34. № 2. С. 115.
4. Shi P.'Y., Liu Y.'H. // Organometallics. 2002. Vol. 21. P. 3203.
5. Speiser F., Braunstein P., Saussine L., Welter R. // Organometallics. 2004. Vol. 23. P. 2613.
6. Du J., Han L., Cui Y., Li J., Yan Li, Sun W.'H. // Austr. J. Chem. 2003. Vol. 56. P. 703.
7. Bennett A.M.A. // (EI Du Pont de Nemours and Co, USA) PCT Int. Appl. 1998, WO 9827124. Chem. Abstr. 1998. 129:122973x.
8. Briggs J.R. // Chem. Commun. 1989. P. 674.
9. Forestiere A., Olivier'Bourbigou H., Saussine L. // Oil & Gas Sci. and Technol. rev. IFP. 2009. Vol. 64. № 6. P. 649.
10. Kuhlmann S., Paetz C., Hagele C., Blann K., Walsh R., Dixon J.T., Scholz J., Haumann M., Wasserscheid P. // J. Catalysis. 2009. Vol. 262. P. 83.
11. Плаксунов Т.К., Белов Г.П., Потапов С.С. Высшие линейные α-олефины и сополимеры этилена на их основе. Производство и применение. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2008. С. 71–76.
12. Фельдблум В.Ш., Обещалова Н.В. Димеризация олефинов // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 10. С. 1835–1851.
13. Фельдблум В.Ш. Димеризация и диспропорционирование олефинов. М.: Химия, 1978. 208 с.
14. Получение высших олефинов и синтезы на их основе / Сб. науч. тр. ВНИИОlefин. М., 1980. 131 с.
15. Исмайлов Раят Гусейн Оглы. Каталитические системы димеризации этилена на основе оксаматов пере-

- ходных металлов. Канд. дисс. ИНХП АН АССР. Баку. 1988. 161 с.
16. Авт. свид. 681036 СССР. Способ получения бутена-1 / Антонов А.А., Бочаров Ю.Н., Кабанов В.А. и др. Бюлл. изобр. 1979. № 31. С. 91.
 17. Кабанов В.А., Мартынова М.А., Плужнов С.К. и др. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 4. С. 1012–1018.
 18. Мельников В.Н., Матковский П.Е., Сычева О.А., Черных С.П., Чекрий П.С., Белова В.Н., Руссиян Л.Н., Герасина М.П. // Химическая промышленность. 1986. № 5. С. 261–263.
 19. Бырихина Н.А., Руссиян Л.Н., Матковский П.Е., Печатников Е.Л. // Журнал прикладной химии. 1991. Т. 64. № 6. С. 1280–1287.
 20. Матковский П.Е., Иржак В.И., Мельников В.Н. // Высокомолекулярные соединения, А, 1993. Т. 35. № 2. С. 207–211.
 21. Жуков В.И., Валькович Г.В., Скорик И.Н., Петров Ю.М., Белов Г.П. // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 1. С. 52–57.
 22. Бельг. пат. 540136, Димеризация олефинов. 1955; в кн. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры. М.: Изд. иностр. лит., 1962. С. 101.
 23. Итал. пат. 586452. Dimerization of lower α -olefins. 1958, Chem. Abstr. 1962. Vol. 56. № 7. 7068.
 24. Япон. пат. 12602. Способ получения бутена-1. РЖХ, 1966. 21Н18А.
 25. Япон. пат. 12906. Способ получения бутена-1. РЖХ, 1966, 18Н15.
 26. Джабиев Т.С. // Дисс. канд. хим. наук. Москва. ИХФ АН СССР. 1970. !47 с.
 27. Джабиев Т.С., Дьячковский Ф.С., Карпова Н.Д. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 1. С. 67.
 28. Джабиева З.М., Джабиев Т.С., Белов Г.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 8. С. 1750.
 29. Жуков В.И., Иволгин В.Я., Белов Г.П., Карташев Н.В. // В сб. Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Вып. 8. Сер. П. Синтез и исследование каталитической систем. Черноголовка: ИХФЧ АН СССР, 1983. С. 106.
 30. Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С., Руссиян Л.Н., Литвинова В.Д., Белова В.Н., Старцева Г.П., Брикенштейн Х.М.А. // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 3. С. 317.
 31. Ениколопян Н.С., Матковский П.Е., Руссиян Л.Н., Папоян А.Т., Фурман Д.Б., Дьячковский Ф.С. // ДАН СССР. 1982. Т. 266. № 5. С. 1142.
 32. Руссиян Л.Н., Литвинова В.Д., Матковский П.Е., Брикенштейн Х.М.А. // Нефтехимия. 1985. Т. 25. № 6. С. 773.
 33. Матковский П.Е., Руссиян Л.Н., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 1. С. 265.
 34. Джабиев Т.С., Джабиева З.М., Белов Г.П., Дьячковский Ф.С. // Нефтехимия. 1976. Т. 16. № 5. С. 706.
 35. Belov G.P., Dzhabiev T.S., Dyachkovskii F.S. // In book «Mechanisms of hydrocarbon reactions». Ed. By F. Marta and D. Kallo. Budapest: Akademia Kiado. 1975. P. 507.
 36. Belov G.P., Dzhabieva Z.M., Dyachkovskii F.S. The principal regularities and mechanisms of selective ethylene dimerization under the action of $Ti(OR)_4 - AlR_3$ // In book «Fundamental Research in Homogeneous Catalysis». Ed. by A.E. Shilov. Gordon and Breach Sci. Publ. 1986. Vol. 3. P. 1015.
 37. Belov G.P., Dzhabiev T.S., Kolesnikov I.M. // J. Mol. Catal. 1982. Vol. 14. № 1. P. 105.
 38. Белов Г.П., Герасина М.П., Брикенштейн А.А., Дьячковский Ф.С. // В сб. Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1973. Вып. IV. С. 40.
 39. Белов Г.П., Джабиев Т.С., Герасина М.П., Брикенштейн А.А., Дьячковский Ф.С. // В сб. Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1973. Вып. IV. С. 41.
 40. Белов Г.П., Соловьева Т.И., Джабиева Т.С., Дьячковский Ф.С. // В сб. Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ИХФЧ АН СССР, 1974. Вып. V. С. 21.
 41. Белов Г.П. // В сб. Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Вып. VI. Черноголовка. 1977. С. 125.
 42. Вернов П.А., Лемаев Н.В., Лиакумович А.Г., Белов Г.П., Гуцалюк Е.В., Кичигин Е.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1977. № 8. С. 25.
 43. Белов Г.П. // Межвуз. сб. науч. тр. «Основной органический синтез и нефтехимия». Ярославль, 1978. Вып. 9. С. 14.
 44. Белов Г.П., Психа Б.Л., Фурман Г.А., Давтян С.П., Агасарян А.В. // Нефтехимия. 1990. Т. 30. № 5. С. 609.
 45. Белов Г.Джабиева З.М., Дьячковский Ф.С. // Сб. Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1978. Вып. VII. С. 119.
 46. Невзоров В.Е., Белов Г.П. // Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 3. С. 340.
 47. Джабиева З.М., Белов Г.П. // Нефтехимия. 1992. Т. 32. № 3. С. 208.
 48. Джабиева З.М., Джабиев Т.С., Белов Г.П. // Известия РАН. Сер. хим. 1995. № 2. С. 276.
 49. Жуков В.И., Белов Г.П., Иволгин В.Я., Шестак Н.П., Карташева Н.В., Юшина Г.Я. // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 5. С. 598.

50. Герасина М.П., Брикенштейн А.А., Белов Г.П. // Нефтехимия. 1994. Т. 34. № 5. С. 434.
51. Иванчев С.С., Жуков В.И., Белов Г.П., Иволгин С.Р., Гермашев А.И., Габутдинов М.С., Шестак Н.П. // Пластические массы. 1990. № 10. С. 82.
52. Жуков В.И., Белов Г.П., Гермашев А.И., Валькович Г.В., Гершберг М.И., Саушкин Ю.И. // Пластические массы. 1996. № 5. С. 6.
53. Rossetto E., Cajviolla M., Thiele D., De Souza R., Bernardo Gusmaj K. // Appl. Catal. A: General. 2013. Vol. 454. P. 152–159.
54. Ulbrich A., Campedelli R.R., Milani J.L.S., Santos J.H.Z., Casagrande O. // Appl. Catal. A: General. 2013. Vol. 453. P. 280–286.
55. Tayde K.N., Mane M.V., Sen S., Murthy C.N., Tembe G.L., Pillai S.M., Vanka K., Mukherjee S. // J. Molecular Catal. A: Chemical. 2013. Vol. 366. P. 238–246.
56. Chem. Eng., 2005. № 28.
57. W.K. Reagen and B.K. Conroy, US Pat. № 5198563. 1993.
58. W.K. Reagen and B.K. Conroy, US Pat. № 5288823. 1994.
59. W.K. Reagen and M.P. McDaniel, US Pat. № 5382738. 1995.
60. M.E. Lashier, J.W. Freeman and R.D. Knudsen, US Pat. № 5543375. 1996.
61. R.D. Knudsen, J.W. Freeman and M.E. Lashier, US Pat. № 5563312. 1996.
62. M.E. Lashier, J.W. Freeman and R.D. Knudsen, US Pat. № 55689028. 1997.
63. W.K. Reagen, T.M. Pettijohn and J.W. Freeman, US Pat. № 5763723. 1998.
64. W.K. Reagen, T.M. Pettijohn, J.W. Freeman and E.A. Benham. US Pat. № 5786431. 1998.
65. M.E. Lashier, US Pat. № 5859303. 1999.
66. Dixon J.T. // J. Organomet. Chem. 2004. Vol. 689. P. 3641–3668.
67. McGuinness D.S. // Chem. Rev. 2011. Vol. 111. № 3. P. 2321–2341.
68. Van Leeuwen P.W.N.M. // Coord. Chem. Rev. 2011. Vol. 255. № 13–14. P. 1499–1517.
69. Хасбиуллин И.И., Белов Г.П., Вильмс А.И., Харлампиди Х.Э. // Изв. РАН. Сер. хим. 2011. № 6. С. 1133–1140.
70. Хасбиуллин И.И., Белов Г.П., Харлампиди Х.Э., Вильмс А.И. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 6. С. 450–455.
71. Хасбиуллин И.И. // Дис. канд. хим. наук. Казань: Казанский национальный исследовательский университет, 2013. 160 с.
72. Зильберштейн Т.М., Носиков А.А., Kochnev А.И., Липских М.И., Головко А.К. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 4. С. 284–291.
73. Зильберштейн Т.М., Кардаш В.А., Липских М.И., Суворова В.В., Головко А.К. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 5. С. 371–376.
74. Зильберштейн Т.М. // Дисс. канд. хим. наук. Томск: Институт химии нефти СО РАН, 2013. 140 с.
75. Bollmann A., Blann K., Dixon J.T., Hess F.M., Killian E., Maumela H., McGuinness D.S., Morgan D.H., Neveling A., Otto S., Overell M., Slawin A.M.Z., Wasserscheid P., Kuhlemann S. // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. № 45. P. 14712.
76. Press Release, Jacobs Engineering Group Inc. January 05. 2010. <http://www.jacobs.com>.