

Заключение

Впервые систематически исследована каталитическая активность титансодержащих цеолитов и найдены оптимальные условия его получения для процессов эпоксидирования олефинов.

Наиболее каталитически активны образцы, полученные при начальном мольном соотношении тетрабутоксититана с тетраэтоксисиланом 0,04—0,06, мольном соотношении тетрапропиламмония гидроксида с тетраэтоксисиланом 0,25—0,5, температуре гидротермальной обработки 170 °С в течение 40—60 ч.

Промывать титансодержащий цеолит следует либо деминерализованной водой, либо метиловым спиртом, прокалывать — при 550 °С.

Можно рекомендовать применение катализаторов подобного типа для селективного получения оксидов олефинов. В одинаковых условиях эпоксидирования олефинов при степени превращения ПВ 70 % достигаются выходы: оксида пропилена — 69,5 %, эпихлоргидрина — 67,4 %, глицидола — 65,3 %.

Литература

1. URL: <http://marketpublishers.com> (дата обращения 10.05.2008).
2. Huanxin Gao, Gongxuan Lu, Jishuan Suo, Shuben Li. Epoxidation of allyl chloride with hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite 1 // *Applied Catalysis A: General*. 1996. № 138. P. 27.
3. Данов С.М., Сулимов А.В., Федосов А.Е. Катализаторы на основе силикалита титана для селективного жидкофазного окисления органических соединений пероксидом водорода // *Катализ в промышленности*. 2007. № 6. С. 13.
4. Ding Y., Gao Q., Wang B. et al. Some New Features on Synthesis of Titanium Silicalite-1 in a Non-TPAOH Inorganic Reactant Synthetic System // *Journal of Porous Materials*. 2005. № 12. P. 131.
5. Tuel A. Crystallization of TS-1 in the presence of alcohols: influence on Ti incorporation and catalytic activity // *Catalysis Letters*. 1998. Vol. 51. P. 59.
6. Промышленный катализ в лекциях № 1, 2005 / Под ред. А.С. Носкова. М.: Калвис, 2005.

УДК 665.64.097.3 : 542.973

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ДОБАВОК К КАТАЛИЗАТОРУ КРЕКИНГА НА СОДЕРЖАНИЕ СЕРЫ В ЖИДКИХ ПРОДУКТАХ

© 2010 г. **О.В. Потапенко, В.П. Доронин, Т.П. Сорокина, Т.И. Гуляева, В.А. Дроздов**

Учреждение РАН Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН, Омск

Введение

При устойчивой тенденции к переработке все более тяжелого высокосернистого сырья и в соответствии с техническим регламентом свойств бензинов, дизельных топлив и отдельных горюче-смазочных материалов постоянно ужесточаются требования к составу и качеству моторных топлив, в том числе бензина, с целью снижения вредных выбросов с выхлопными газами автомобильного транспорта. В частности, при переходе от стандарта Евро-2 к Ев-

ро-5 в бензине содержание серы уменьшено от 500 до 10 ppm.

На современных НПЗ топливного профиля с установками каталитического крекинга в псевдоожиженном слое доля высокооктановых бензиновых компонентов с этих установок достигает 40 % от всего бензинового фонда.

Более 90 % серы в товарные бензины поступает с бензином крекинга. Для снижения содержания

серы в бензине требуется ее удаление либо из сырья для крекинга или из его продуктов, либо непосредственно в процессе каталитического крекинга [1].

Предварительная гидроочистка или гидрокрекинг сырья с частичной конверсией, снижающие уровень серы с 0,6—2,5 до 0,1—0,3 мас.%, способствуют увеличению выхода продуктов при одновременном снижении содержания серы в бензине, а также выбросов SO_x с дымовыми газами блока регенерации катализатора [2]. Гидроочистка бензина крекинга, позволяющая достигать степени очистки от серы более 95 %, приводит к снижению октанового числа бензина в результате гидрирования олефинов, сконцентрированных в его легких фракциях [3, 4]. Промышленная реализация этих процессов требует больших капитальных затрат.

Особое внимание уделяется разработке новых типов катализаторов крекинга или специальных добавок к уже существующим, участвующих непосредственно в процессе крекинга, селективно активных в отношении органических соединений серы. В этом случае сера из бензиновой фракции переводится либо в газовую фазу в виде удаляемого моноэтаноламинной очисткой сероводорода, либо в более тяжелую дизельную фракцию, подвергающуюся впоследствии гидроочистке (данный способ требует меньших затрат и обеспечивает очистку бензина крекинга от серы на 20—50 % [5, 6]).

При разработке указанных каталитических систем необходимо иметь представление о превращениях органических соединений серы в условиях каталитического крекинга. Эти соединения, содержащиеся в сырье и продуктах каталитического крекинга, являются льюисовыми основаниями [7] и прочно сорбируются на льюисовых кислотных центрах [8]. Для крекинга сульфидной серы достаточно кислотных центров базового катализатора [7]. Наиболее трудно крекируются ароматические соединения серы, содержащие тиафеновое кольцо. Сделано предположение [9—11] о возможном меха-

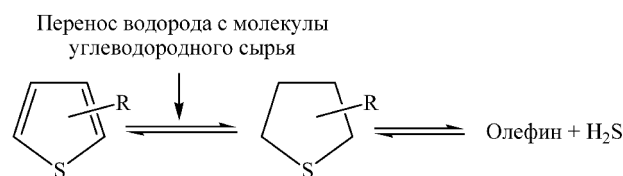


Рис. 1. Схема превращения тиафеновой серы в условиях каталитического крекинга

низме превращения тиафеновой серы в условиях каталитического крекинга (рис. 1).

На 1-й стадии тиафеновое кольцо с низкой льюисовой основностью и высокой ароматичностью, высоко стабильное в условиях каталитического крекинга, вследствие реакций переноса водорода превращается в ди-, а затем в тетрагидротиафеновое кольцо — более основное, неароматическое и менее стабильное. 2-я стадия — элиминирование сероводорода из молекулы тетрагидротиафена или его производных реализуется, согласно [11], при наличии каталитической добавки, обладающей одновременно льюисовыми (кислотными) и бренстедовыми (основными) центрами.

Цель настоящего исследования — изучение влияния кислотных и основных активных центров добавки к катализатору крекинга на остаточное содержание серы в жидких продуктах крекинга.

Экспериментальная часть

Исследуемые каталитические системы состояли из равновесного катализатора крекинга «ЛЮКС» (ОАО «Газпромнефть-ОМПЗ») и добавки в количестве 10 % от массы катализатора. Образцы добавок условно разделены на три группы: 1) льюисов кислотный компонент (оксиды Zn, Zr, Ce, Cr, Cu) на инертном носителе; 2) основной компонент (оксиды Ca, Mg, Al) на инертном носителе; 3) кислотный компонент на активном носителе, обладающем основными свойствами. В качестве носителя добавок 1-й и 2-й групп выбрали оксид кремния, не обладающий ярко выраженными кислотными и основными свойствами. Для добавок 3-й группы использовали носитель, состоящий из 75 мас.% монтмориллонита (в NH_4 -форме) и 25 мас.% смешанных оксидов, полученных из Mg-Al-гидротальцитов с мольным отношением $\text{Mg} : \text{Al} = 0,3 \div 4,0$. Синтез гидротальцитов был выполнен по методике, изложенной в [12]. Носители пропитывали растворами нитратов указанных металлов, нанося 10 мас.% оксида металла.

Потапенко О.В. — аспирант. Тел.: (381) 267-23-65.
E-mail: doronin@ihcp.oscsbras.ru.

Доронин В.П. — канд. тех. наук, вед. науч. сотрудник.
Тел.: (381) 267-23-65. E-mail: doronin@ihcp.oscsbras.ru.

Сорокина Т.П. — вед. технолог. Тел.: (381) 267-23-65.
E-mail: sorokina@ihcp.ru.

Гуляева Т.И. — мл. науч. сотрудник. Тел.: (381) 267-23-65.
E-mail: gulyaeva@ihcp.oscsbras.ru.

Дроздов В.А. — канд. хим. наук, зав. лабораторией. Тел.: (381) 267-23-65.
E-mail: drozdov@ihcp.oscsbras.ru.

Полученные образцы высушивали 12 ч при 100 °С и прокаливали при 550 °С. Образцы 3-й группы дополнительно обрабатывали 6 ч в 100 %-ном водяном паре при 750 °С.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 164$ пм).

Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота (прибор «ASAP-2020» фирмы «Micromeritics»), определяя удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) — по методу БЭТ, суммарный адсорбционный объем пор ($V_{\text{адс}}$) — по величине адсорбции азота при $P/P_0 = 0,99$, диаметр пор — по формуле $D_{\text{пор}} = 4V_{\text{адс}}/S_{\text{уд}}$.

Термопрограммируемую десорбцию аммиака (ТПД- NH_3) для определения общего числа кислотных центров исследовали на прецизионном хемосорбционном анализаторе «AutoChem-2920» фирмы «Micromeritics» при использовании аммиака (6 об.%) в гелии. Перед ТПД-экспериментом образцы нагревали в потоке 10 об.% O_2 в He до 750 °С и выдерживали 1 ч при этой температуре, затем в токе гелия охлаждали до 100 °С. Адсорбцию аммиака проводили 1 ч при этой же температуре, затем 1 ч продували гелием при 100 °С для удаления физически адсорбированного аммиака. ТПД аммиака проводили при $t = 100\div 600$ °С со скоростью нагрева измерительной ячейки с образцом 10 °С/мин.

Адсорбцию углекислого газа на добавках 2-й группы (т.е. основных) исследовали на приборе «Sorbtometer» фирмы «Carlo Erba» при 0 °С и давлении кислого газа CO_2 от 5 до 80 кПа.

Количество основных центров на поверхности синтезированных образцов определяли методом титрования суспензии твердого основания в бензоле 0,10 н. раствором бензойной кислоты в том же растворителе [13]. В качестве индикатора использовали раствор 1 мас.% фенолфталеина ($\text{pK}_a = 8,0\div 9,6$) в смеси с объемным соотношением изопропанол : бензол = 1 : 2.

Каталитическую активность полученных систем определяли по методу ОСТ 38.01161—78 на лабораторной установке с неподвижным слоем 15 г катализатора при 500 °С и весовой скорости подачи сырья 7 ч⁻¹. В качестве сырья использовали керосиногазойлевую фракцию или н-ундекан с добавкой 1,0 мас.% серы из 2-метилтиофена («Aldrich», 98 мас.%) или бензотиофена («Merck», 99,9 мас.%). Газообразные продукты крекинга собирали в газометре и анализировали на газовом хроматографе «Хромос

ГХ-1000», оборудованном капиллярной колонкой (SiO_2 , 30 м × 0,32 мм) и пламенно-ионизационным детектором для определения состава углеводородных газов ($\text{C}_1\text{—C}_{5+}$); насадочной колонкой (2 м × 3 мм, цеолит СаА) и детектором по теплопроводности для определения содержания неорганических компонентов газа. Состав жидких продуктов определяли на хромато-масс-спектрометре 6890/5973N фирмы «Agilent Technologies» с неполярной хроматографической колонкой HP-5ms, в качестве неподвижной фазы использовали смесь 5 % фенилсилоксана и 95 % диметилполисилоксана (диаметр колонки 0,25 мм, длина — 30 м, толщина слоя неподвижной фазы 0,25 мкм). Содержание элементной серы в жидких продуктах крекинга определяли методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии на приборе «ARL OPTIM'X WD-XRF Spectrometer» фирмы «Thermo Techno». Концентрацию определяли по интенсивности характеристической линии $S_{\text{Ka1,2}}$.

Для оценки степени удаления серы использовали относительное содержание серы в жидких продуктах крекинга (или бензине):

$$W_{S,l} = \frac{C_{S,l} \varpi_l}{C_{S,feed}} \cdot 100 \%,$$

где ϖ_l — выход жидких продуктов крекинга; $C_{S,feed}$ и $C_{S,l}$ — концентрации серы в сырье и жидких продуктах крекинга, ppm.

Результаты и их обсуждение

Исследование пористой структуры образцов первой группы добавок показали: при введении кислотного компонента (оксидов Zn, Zr, Ce, Cr, Cu) в инертный носитель незначительно изменяются основные параметры его пористой структуры (табл. 1). Это свидетельствует о высокодисперсном состоя-

Таблица 1
Характеристики пористой структуры каталитических добавок

Добавка	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}^{\Sigma}$, см ³ /г	$d_{\text{пор}}$, нм
SiO_2	348	0,99	11,4
ZnO/SiO_2	297	0,94	12,7
CuO/SiO_2	325	1,00	12,5
$\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$	325	0,97	11,9
$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$	322	0,96	11,9
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	320	0,98	12,1

нии активных компонентов на поверхности носителя, остающихся рентгеноаморфными по данным рентгенофазового анализа.

На рис. 2 и в табл. 2 приведены данные исследований ТПД- NH_3 указанных образцов добавок. В качестве параметров кислотности выбраны интегральная площадь (интегральная кислотность $h = \sum[\Delta T_i h_i]$, где h_i — интенсивность, среднее количество кислотных центров i -той силы на участке температур ΔT_i , моль/г), отражающая количество кислотных центров, и сумма произведений температуры и интенсивности (параметр $Th = \sum[T_i \Delta T_i h_i]$, где T_i — среднее значение характеристической температуры, К, для кислотных центров i -той силы), характеризующая как общую концентрацию, так и силу кислотных

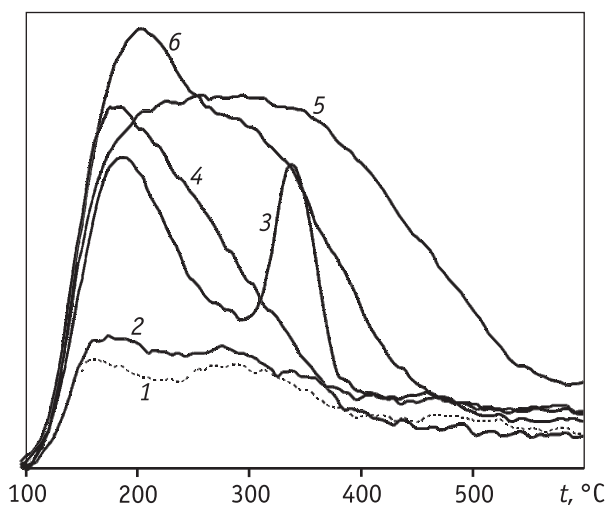


Рис. 2. Кривые ТПД- NH_3 для образцов добавок: 1 – SiO_2 , 2 – $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, 3 – CuO/SiO_2 , 4 – $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, 5 – $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, 6 – ZnO/SiO_2

Таблица 2

Данные исследований ТПД- NH_3 образцов добавок

Образец	Интегральные на участке 100–600 °C	
	кислотность h , мкмоль/г	параметр Th , ммоль·К/г
SiO_2	65	20,70
ZnO/SiO_2	206	59,20
$\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$	136	35,65
$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$	82	27,10
$\text{CuO}/\text{SiO}_2^*$	124	36,05
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	253	82,55

* Расчет выполнен только для первого пика.

центров. Сравнение кислотностей образцов показывает, что образец с оксидом хрома имеет наибольшие интегральную площадь и параметр Th , максимум пика находится в области высоких температур, что свидетельствует о большом числе кислотных центров более сильных, чем для остальных образцов. Для добавок с оксидами цинка и циркония характерно более равномерное распределение кислотных центров по силе, о чем свидетельствуют пики в области меньших температур, но в случае нанесенного цинка величина кислотности более чем в 1,5 раза выше. На кривой ТПД- NH_3 образца с оксидом меди выделены два пика: первый — с максимумом при 190 °C характеризует кислотные свойства поверхности, второй — при 340 °C — процесс восстановления оксида до металла аммиаком.

Оценка вклада исследуемых каталитических добавок при крекинге n -ундекана, содержащего бензотиофен, показала (рис. 3), что увеличение кислотности поверхности добавки приводит к уменьшению содержания серы в жидких продуктах крекинга. Это подтверждает необходимость присутствия высокой концентрации льюисовых кислотных центров для реализации механизма крекинга тиофеновых структур до сероводорода, предложенного в [11]. Наличие льюисовых кислотных центров способствует увеличению реакции переноса водорода [14], что, в свою очередь, приводит к увеличению выхода производных гидротиофена, являющихся циклическими сульфидами. Такие неароматические соединения серы при высоких температурах процесса крекинга (500–560 °C), в присутствии многих кислотных центров компонентов катализатора, крекируются почти нацело до сероводорода и соответствующего олефина. Процесс идет подобно дегидратации спиртов и эфиров, являющихся кислородсодержащими аналогами неароматических соединений серы.

Использование в качестве характеристики кислотности параметра Th (рис. 3, б), учитывающего как концентрацию, так и силу кислотных центров, позволяет провести более четкую корреляцию (коэффициент $R^2 = 0,93$) между кислотностью добавок и степенью снижения содержания серы в жидких продуктах крекинга.

Для образцов с оксидами Ca, Mg, Al, нанесенными на оксид кремния, методом неводного титрования получены концентрации основных центров с $H_0 > 8,8$ по шкале Гаммета. Для указанных образцов также изучена адсорбция углекислого газа при 0 °C и

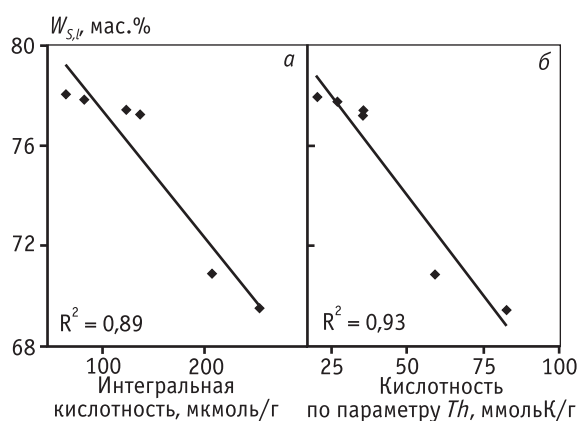


Рис. 3. Влияние кислотности добавки, рассчитанной по данным ТПД- NH_3 , на относительное содержание серы в жидких продуктах крекинга

Таблица 3

Характеристики основности каталитических добавок

Добавка	Основность, мкмоль/г	Константа Генри, нмоль/(г·Па)
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	0	10,4
MgO/SiO_2	900	35,2
CaO/SiO_2	1290	135
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (4,00:1)	160	—
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,58:1)	270	—
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (1,90:1)	230	—
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,49:1)	130	—
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,32:1)	120	—

Примечание. В скобках указано мольное отношение $\text{Mg} : \text{Al}$ в смешанном оксиде.

низких давлениях. Рассчитанные константы Генри, характеризующие силу основных центров добавок, и величины концентрации основных центров представлены в табл. 3, изотермы адсорбции в координатах Ленгмюра — на рис. 4.

Из табл. 3 следует, что нанесение на инертный носитель оксидов кальция или магния существенно меняет его основные свойства: концентрация и сила основных центров снижается в ряду CaO/SiO_2 , MgO/SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Исследования каталитических свойств указанных добавок при крекинге н-ундекана с бензотиофеном показали, что на каталитических системах с оксидами кальция, магния и алюминия остаточное содержание серы в жидких продуктах составило 81,9; 81,4 и 77,5 % соответственно, что выше значения для равновесного катализатора «Люкс» с инертной добавкой (SiO_2) —

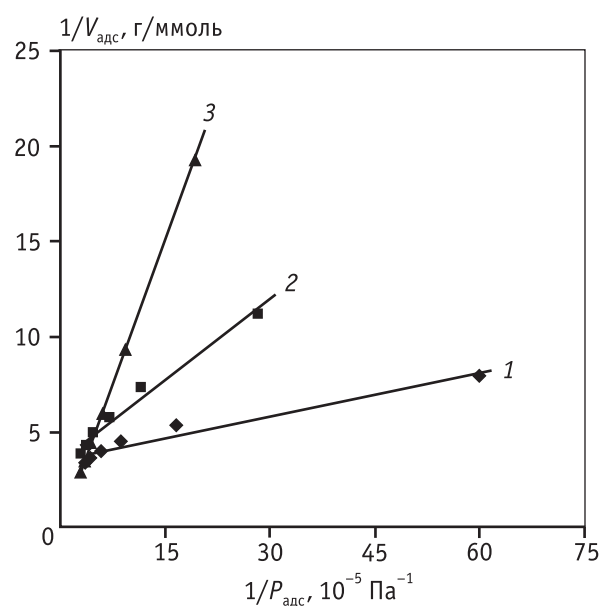


Рис. 4. Изотермы адсорбции углекислого газа (в координатах Ленгмюра) для добавок CaO/SiO_2 (1), MgO/SiO_2 (2), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (3)

77,4 %. Наличие только основных центров в составе добавки не способствует снижению содержания серы в жидких продуктах крекинга, а увеличивает их за счет иного перераспределения серы в получаемых продуктах.

Методом неводного титрования образцов смешанных $\text{Mg}-\text{Al}$ -оксидов, выбранных в качестве носителей в 3-й группе добавок, установлена максимальная основность у образца, полученного из гидротальцита с соотношением $\text{Mg} : \text{Al} = 2,58 : 1$, близкого к стехиометрическому 3 : 1 (см. табл. 3).

Наличие как кислотных, так и основных центров в добавках 3-й группы способствует большему снижению содержания серы в жидких продуктах крекинга по сравнению с образцами добавок, обладающими только кислотными или основными центрами. При крекинге керосино-газойлевой фракции с 2-метилтиофеном наибольшее снижение содержания серы в бензиновой фракции ($t_{\text{н.к.}}$ — 200 °С) достигается в случае добавки с использованием в качестве носителя смешанного оксида с $\text{Mg} : \text{Al} = 2,58 : 1$. При увеличении концентрации основных центров носителя относительное содержание серы сырья, переходящее в бензиновую фракцию, пропорционально снижается при неизменном выходе бензина около 50 мас.% (рис. 5).

Таким образом, полученные результаты при крекинге углеводородного сырья, содержащего 2-метил-

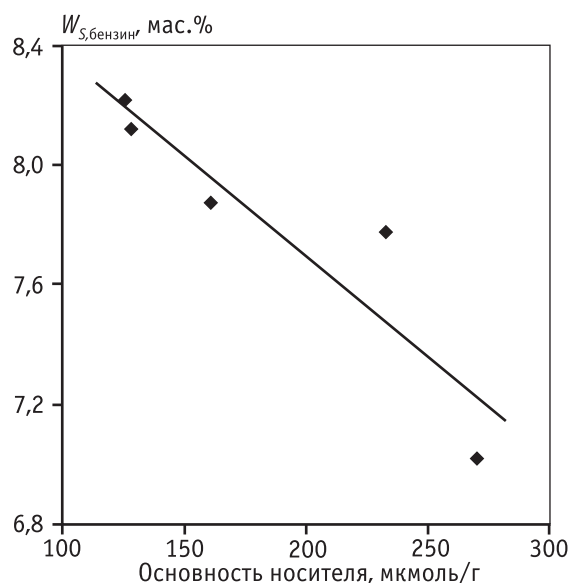


Рис. 5. Влияние основности смешанного Mg,Al-оксида на относительное содержание серы в бензине крекинга

тиофен и бензотиофен, на каталитических добавках 3-й группы с разными кислотностью и основностью согласуются с предложенным Канном [11] механизмом превращения органических соединений серы в условиях крекинга, подтверждая необходимость одновременного присутствия кислотного и основного центров.

Однако по данным РФА в образцах смешанных оксидов с нанесенным цинком при высокотемпературной паровой обработке происходят фазовые превращения с образованием соединений шпинельной структуры ($MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$), а следовательно и активных центров с люисовой кислотностью.

Известно [15], что тетраэдрически координированный алюминий в структуре шпинели обладает большей кислотностью, чем координированный октаэдрически в соответствующем смешанном Mg—Al-оксиде. Соединения же шпинельной структуры способствуют реакции ароматизации олефиновых углеводородов, образующихся в процессе каталитического крекинга [16, 17]. В результате ароматизации освобождается дополнительное количество водорода, что может приводить к образованию гидропроизводных тиафена (ди-, тетрагидротиофенов, дигидробензотиофенов), легко каталитически крекируемых.

Для подтверждения влияния реакций ароматизации сравнили свойства добавки из смешанного оксида с $Mg : Al = 0,32 : 1$ и механической смеси до-

бавок с нанесенными цинком и магнием на инертном носителе ($ZnO/SiO_2 + MgO/SiO_2$) с получением равных значений концентраций кислотных и основных центров в синтезируемых каталитических системах. Интегральная кислотность смесового образца — 110 мкмоль/г, относительное содержание серы в жидких продуктах крекинга на такой добавке (80,7 мас.%) превышает рассчитанное по полученной корреляции (см. рис. 3) значение (≈ 78 мас.%). Образец шпинели, получаемой из Mg-, Al-оксида при термпаровой обработке, находится в соответствии с установленной корреляцией между кислотностью поверхности и относительным перераспределением серы сырья в жидкие продукты: интегральная кислотность 141 мкмоль/г, $W_{S,l} = 77$ мас.%. Анализ группового состава жидких продуктов, получаемых при крекинге н-ундекана с бензотиофеном на этом образце, подтверждает увеличение вклада реакций ароматизации: наблюдается уменьшение выхода олефиновых и увеличение выхода ароматических соединений (рис. 6).

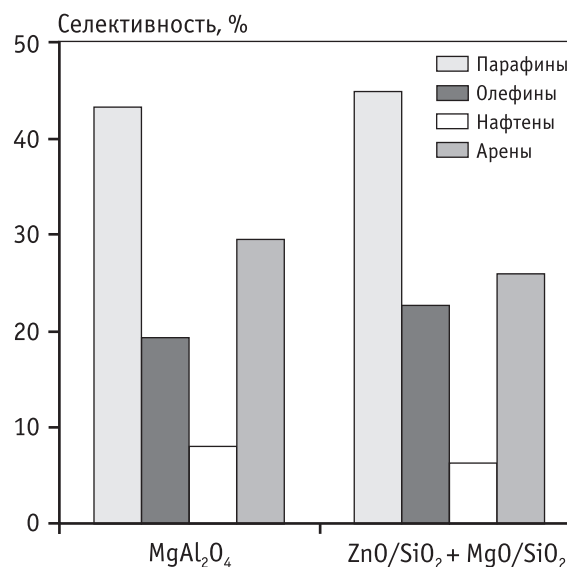


Рис. 6. Групповой состав продуктов крекинга н-ундекана с бензотиофеном

При разработке добавок к катализатору крекинга для снижения содержания серы в бензиновой фракции следует учитывать не только влияние кислотно-основных свойств добавки, но и, в первую очередь, влияние ароматизирующей функции, способствующей реакциям переноса водорода, результатом которых является образование гидропроизводных тиафена, легко крекируемых до сероводорода в условиях каталитического крекинга.

Выводы

1. Увеличение общей кислотности добавки приводит к снижению содержания серы в жидких продуктах крекинга. Использование в качестве характеристики кислотности добавки параметра Th , учитывающего как концентрацию, так и силу кислотных центров, позволяет провести более четкую корреляцию между кислотностью и степенью снижения содержания серы в жидких продуктах крекинга.

2. Наличие только основных центров в составе добавки увеличивает содержание серы в жидких продуктах крекинга за счет иного перераспределения серы в получаемых продуктах.

3. Совместное присутствие кислотных и основных центров в структуре добавки позволяет достигать большего снижения содержания серы в жидких продуктах крекинга, что подтверждает предложенный Канном механизм. Однако при высокотемпературной паровой обработке смешанных оксидов с нанесенным цинком образуются соединения шпинельной структуры, обладающие льюисовой кислотностью.

В результате реакций переноса водорода и ароматизации на шпинельной структуре образуется дополнительное количество промежуточных гидропроизводных тиофена, которые легко подвергаются крекингу с образованием сероводорода.

4. Полученные данные позволяют приступить к разработке новых катализаторов крекинга (или добавок к уже существующим), способствующих получению моторных топлив (бензина), отвечающих более жестким требованиям по содержанию серы.

Авторы выражают благодарность Е.Н. Кудря за хромато-масс-спектрометрические исследования, Г.Г. Савельевой за адсорбционные измерения, М.В. Тренихину и О.В. Протасовой за определение элементной серы в жидких продуктах крекинга методом рентгено-флюоресцентной спектроскопии.

Литература

1. Мхитарова А., Старовойтова Н.Р., Хаимова Т.Г. Современное состояние и новейшие достижения процессов ККФ. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 2002.
2. Шорей С.У., Ломас Д.А., Кисом У.Г. // Нефтегазовые технологии. 2000. № 2. С. 93.
3. Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. М.: Химия, 1987.
4. Stratiev D., Tzingov T. et al. // Oil & Gas Journal 2008. Vol. 106. № 14. P. 54.
5. Genco F., Lo Verso G. et al. // Oil & Gas Journal 2001, Vol. 99. № 7. P. 54.
6. Pat. № 5525210 (USA) / Wormsbecher et al, 1996.
7. Машкина А.В. Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы. Новосибирск: Наука, 1977.
8. Anderson P.-O. F., Pirjanali M., Jaras S.G., Boutonnet-Kizling M. // Catalysis Today. 1999. Vol. 53. P. 565.
9. Myrstad T., Engan H., Seljestokken B., Rytter E. // Applied Catalysis A: General. 1999. Vol. 187. № 1-2. P. 207.
10. Shan H.H., Li C.Y., Yang C.H. et al. // Catalysis Today. 2002. Vol. 77. P. 117.
11. Can F., Travert A., Ruaux V. et al. // Journal of Catalysis 2007. Vol. 249. № 1. P. 79.
12. Climent M.J., Corma A., Iborra S. et al. // Journal of Catalysis. 2004. Vol. 225. P. 316.
13. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973.
14. Kissin Y.V. // Catalysis Reviews. 2001. Vol. 43. № 1-2. P. 85.
15. Acidic sites on catalyst surfaces and their determination // Catalysis Today. 1989. Vol. 5. № 1. P. 1.
16. Balarani A.D., Bocanegra S.A., Castro A.A. et al. // Catalysis Letters. 2009. Vol. 129. P. 293.
17. Ren Yan-Jin, Li Shi // Catalysis Letters. 2008. Vol. 121. № 1, 2. P. 85.