

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СЕРОПОНИЖАЮЩИЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТА ТИПА Al-MCM-41 К КАТАЛИЗАТОРАМ КРЕКИНГА: ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СЕРОПОНИЖАЮЩЕЙ АКТИВНОСТЬЮ И СООТНОШЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ В НОСИТЕЛЕ

© А. П. Глотов^{1,2}, Н. С. Левшаков^{1,2}, А. В. Вутолкина²,
С. В. Лысенко², П. А. Гущин¹, В. А. Винокуров¹

¹ Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина, Москва

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

E-mail: glotov.a@gubkin.ru

Поступила в Редакцию 10 декабря 2018 г.

После доработки 1 марта 2019 г.

Принята к публикации 6 марта 2019 г.

Синтезированы серопонижающие добавки к катализаторам крекинга на основе упорядоченного мезопористого алюмосиликата типа Al-MCM-41 и оксида алюминия с различным соотношением компонентов в носителе. Носители и добавки к катализаторам крекинга охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, ИК-Фурье-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака. Проведены каталитические испытания добавок с промышленным цеолитсодержащим катализатором крекинга и показана их серопонижающая активность. Установлено, что с увеличением в составе добавки доли мезопористого алюмосиликата увеличивается серопонижающая активность. При использовании добавок снижается количество серы в жидких продуктах крекинга вакуумного газойля до 27 отн% по сравнению с использованием катализатора без добавки.

Ключевые слова: каталитический крекинг; упорядоченные мезопористые алюмосиликаты; обессеривающие добавки; вакуумный газойль

DOI: 10.1134/S0044461819040133

При сгорании моторных топлив в атмосферу попадают оксиды серы, которые негативно влияют на состояние окружающей среды. В связи с этим актуальным является поиск эффективных способов снижения серы в продуктах нефтепереработки. Каталитический крекинг — один из основных процессов вторичной переработки нефти, цель которого — получение высокооктанового компонента товарного бензина. Один из способов снижения содержания серы — использование обессеривающих добавок. Они смешиваются непосредственно с катализатором крекинга и

позволяют уменьшать концентрацию серы в жидких продуктах. Их применение связано с простотой в использовании и низкими капитальными затратами [1, 2].

В литературе описаны серопонижающие добавки на основе Zn-Mg-Al шпинелей [3–5]. Авторы считают, что образование шпинелей усиливает обессеривающую активность оксида алюминия, который применяется в качестве активного носителя. Отмечается, что при использовании добавок наблюдается повышение выходов бензиновой и дизельной фракций, но

при этом увеличивается выход кокса. В ряде работ особое внимание уделяют роли кислотных центров Льюиса и Бренстеда, что связано с карбокатионным механизмом крекинга углеводородов и ролью реакций переноса водорода [6].

Благодаря легкости варьирования состава и структуры мезопористые оксиды кремния нашли применение в качестве компонентов катализаторов [7] и адсорбентов [8]. Хотя мезопористые оксиды кремния не обладают большим количеством кислотных центров, что существенно в условиях каталитического крекинга, но благодаря устойчивости к высоким температурам [9] и легкости модифицирования поверхности им можно придать необходимые свойства. Цеолит — основной активный компонент катализатора крекинга, одним из недостатков которого является относительно малый диаметр пор (до 2 нм), что затрудняет транспорт объемных молекул сырья к активным центрам. Первичный крекинг таких соединений возможен в мезопористых материалах, диаметр пор которых больше по сравнению с цеолитами.

Ранее были исследованы серопонижающие добавки на основе мезопористого алюмосиликата Al-MCM-41 и оксида алюминия при одном соотношении компонентов в носителе и различном соотношении нанесенных металлов [10]. В данной работе внимание уделяется тому, как изменение доли мезопористого алюмосиликата в добавке будет влиять на каталитическую активность в условиях крекинга вакуумного газойля.

Цель работы — синтезировать ряд материалов на основе Al-MCM-41/Al₂O₃ с различным соотношением компонентов и использовать в качестве компонента

добавок к катализаторам крекинга вакуумного газойля. Установить, как изменение доли алюмосиликата в добавке влияет на ее серопонижающую активность.

Экспериментальная часть

В качестве сырья использовали негидроочищенный вакуумный газойль, характеристики которого представлены в табл. 1. В качестве катализатора применяли микросферический цеолитсодержащий катализатор крекинга (табл. 2).

Упорядоченный мезопористый оксид кремния типа MCM-41 получали методом темплатного синтеза с образованием геля мольного состава SiO₂:0.25C₁₉H₄₂BrN (цетилтриметиламмоний бромид):40H₂O [11]. Далее силикатный каркас MCM-41 модифицировали с помощью изопропоксида алюминия по методике, представленной в [12], с получением алюмосиликата Al-MCM-41 (Si/Al=400).

При формовании носителей для добавок в качестве связующего использовали псевдобемит, в качестве пептизатора — раствор разбавленной азотной кислоты. Описание методики приготовления носителей подробно описано в работе [13]. Получили ряд образцов Al-MCM-41/Al₂O₃ с различным соотношением алюмосиликата и оксида алюминия: 30/70, 40/60, 50/50 и 60/40 мас%.

Полученные носители пропитывали рассчитанными количествами нитратов двух металлов (лантана и цинка, цинка и магния, лантана и магния) по влагоемкости с соотношением металл/носитель = 5/95 мас% [13]. Образцы выдерживали в сушильном шкафу 2 ч при 60°C, 2 ч при 80°C, 2 ч при 100°C и 2 ч при

Таблица 1

Характеристика сырья

Содержание серы, мас%	Плотность при 20°C, г·см ⁻³	Фракционный состав, °C				Содержание фракции <200°C, мас%	Содержание фракции <350°C, мас%
		начало кипения	10%	50%	конец кипения		
1.93	0.91	333	380	437	535	0	10

Таблица 2

Характеристика равновесного микросферического цеолитсодержащего катализатора крекинга

Содержание кокса, мас%	Насыпная масса без уплотнения, г·см ⁻³	Площадь поверхности, м ² ·г ⁻¹	Массовая доля, мас%			
			оксиды редкоземельных элементов	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
0.079	0.819	158	1.3	0.46	0.8	32.0

110°C. После чего прокачивали в токе воздуха при 550°C в течение 5 ч.

Характеристики полученных материалов были определены методами ИК-Фурье-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД-NH₃).

Изотермы адсорбции/десорбции азота снимали при температуре 77 К с помощью прибора Micromeritics Gemini VII 2390t. Перед измерениями образцы дегазировали при температуре 300°C в течение 6 ч. Для расчета удельной поверхности использовали метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в интервале относительных давлений $p/p_0 = 0.04–0.25$. Объем пор определяли из адсорбционной ветви изотерм с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда. Удельный объем пор определяли из количества адсорбированного азота при относительном давлении $p/p_0 = 0.99$.

ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-Фурье-спектрометра марки Nicolet IR200 в диапазоне 500–4000 см⁻¹ с использованием метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки Multi-reflection NATR, содержащей кристалл ZnSe 45.

Просвечивающие электронные микрофотографии образцов мезопористых алюмосиликатов и добавок были выполнены на приборе Jeol JEM-2100 с кратностью увеличения от 50 до 1 500 000 и разрешением изображения 0.19 нм при 200 кВ.

Термопрограммированную десорбцию аммиака проводили на приборе Micromeritics AutoChem HP2950 при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ и финальной температуре 800°C.

Каталитический крекинг вакуумного газойля проводили при 500°C и массовой скорости подачи сырья 14.2 ч⁻¹ на лабораторной установке МАТ (Micro Activity Test), соответствующей стандарту ASTM D3907-13. Использовали каталитическую композицию, содержащую промышленный равновесный цеолитсодержащий катализатор крекинга и добавку в количестве 10% от массы катализатора.

Фракционный состав жидких продуктов реакции исследовали методом имитированной дистилляции с использованием газожидкостного хроматографа Хромос ГХ-1000. Концентрацию серы в жидких продуктах крекинга определяли с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализатора Thermo Fisher Scientific ARL Quant'X.

Содержание кокса на катализаторе определяли термогравиметрическим методом. Для этого закоксованный катализатор известной массы помещали в

муфельную печь и отжигали в токе воздуха при 800°C в течение 3 ч, охлаждали и взвешивали. Зная массу чистого катализатора и массу кокса, рассчитывали количество кокса и его выход на поданное сырье.

Обсуждение результатов

В качестве носителей серопонижающих добавок использовали материал на основе оксида алюминия и упорядоченного мезопористого алюмосиликата Al-MCM-41. На серопонижающую активность добавок наряду с кислотностью влияют текстурные характеристики образцов [14]. В связи с этим был получен ряд носителей с различным соотношением компонентов.

Использование лантана обеспечивает повышение кислотности образцов. Пропитка носителей нитратом цинка может увеличить долю реакций переноса водорода из-за способности цинка катализировать процессы гидрирования. Оксид магния способен связывать оксиды серы, которые в дальнейшем могут восстанавливаться водородом в реакторе с получением сероводорода.

На первом этапе был синтезирован мезопористый оксид кремния, который далее модифицировали в водном растворе изопропоксида алюминия с получением алюмосиликата Al-MCM-41 (Si/Al = 400/1). На следующем этапе получали носитель состава Al-MCM-41/Al₂O₃ с различным массовым соотношением компонентов: алюмосиликата и оксида алюминия — 30/70, 40/60, 50/50 и 60/40. После пропитки носителей нитратами Zn, Mg и La были получены добавки к катализаторам крекинга.

По данным ПЭМ (рис. 1, а) показано, что был получен материал с упорядоченной системой каналов и пор. На микрофотографии (рис. 1, б) носителя наблюдается упорядоченная фаза, что позволяет сделать вывод о сохранении структуры алюмосиликата после формирования с оксидом алюминия.

Согласно данным ИК-Фурье-спектроскопии (рис. 2) отсутствие сигналов, характерных для молекул органического темплата (2921, 2851 и 1484 см⁻¹), подтверждает полное его удаление в результате прокачивания. Уменьшение величины сигнала в области 1054 см⁻¹, соответствующего асимметричным колебаниям связи Si–O–Si, согласуется с уменьшением доли мезопористого компонента в образце. Плечо в области 1236 см⁻¹ относится к колебаниям связи Si–O–H, сигнал в районе 800 см⁻¹ — к колебаниям связи Si–O–Al.

По данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота все образцы относятся к мезопористым

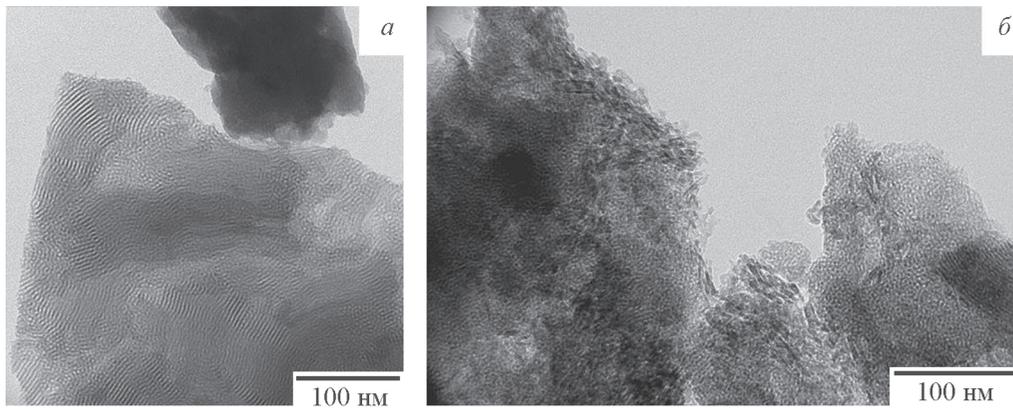


Рис. 1. Микрофотографии образцов Al-MCM-41 (а) и Al-MCM-41/Al₂O₃ (60/40) (б).

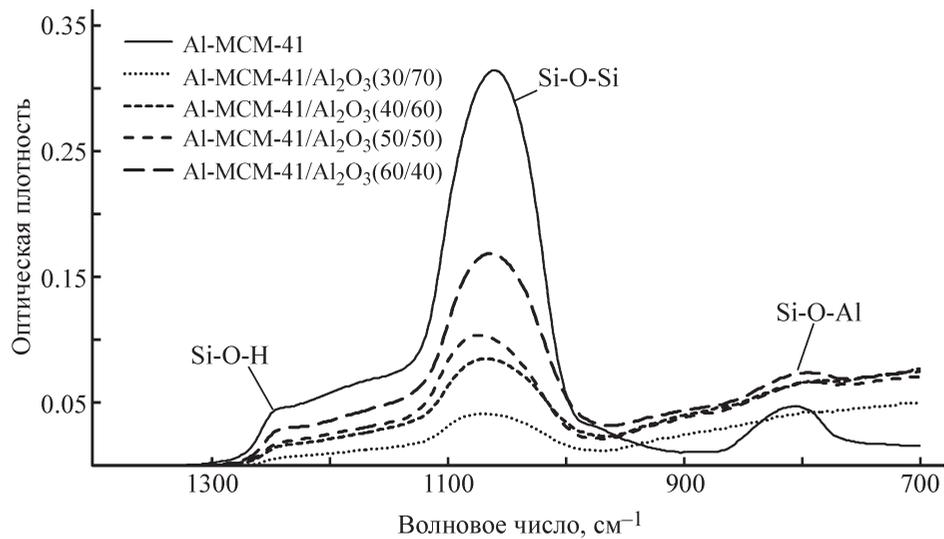


Рис. 2. Данные ИК-Фурье-спектроскопии для Al-MCM-41 и носителей на его основе.

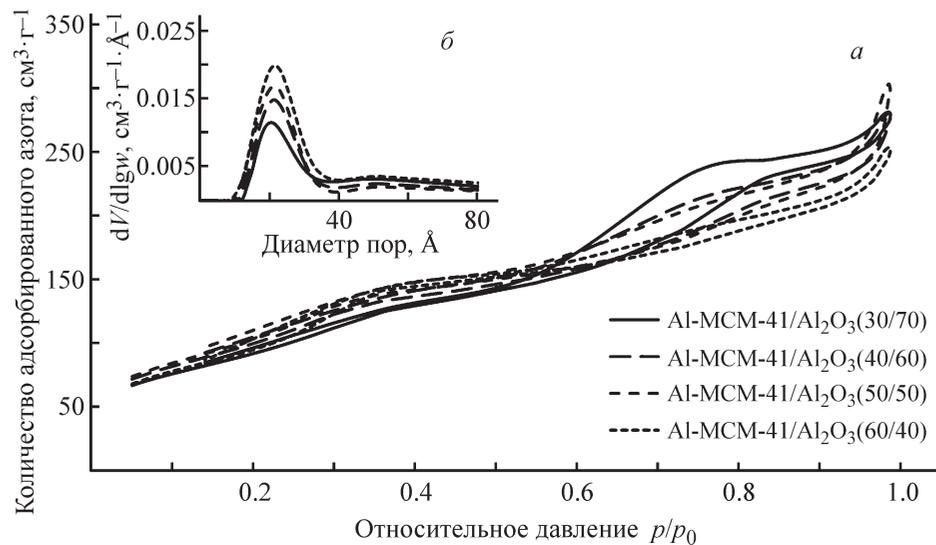


Рис. 3. Изотермы адсорбции/десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для Al-MCM-41/Al₂O₃ с различным соотношением компонентов.

Таблица 3
Текстурные характеристики Al-MCM-41, Al₂O₃ и носителей состава Al-MCM-41/Al₂O₃

Образец	Удельная площадь поверхности, м ² ·г ⁻¹	Объем пор, см ³ ·г ⁻¹	Диаметр пор, нм
Al-MCM-41	908	0.75	2.9
Al ₂ O ₃	200	0.46	6
Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (30/70)	340	0.46	4.2
Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (40/60)	374	0.47	4.3
Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (50/50)	389	0.49	4.7
Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (60/40)	421	0.51	4.9
2.5% La–2.5% Zn-Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (60/40)	405	0.42	4.2

материалам. На рис. 3, а представлена изотерма адсорбции/десорбции азота IV типа, что характерно для мезопористых соединений. Для всех носителей наблюдается узкое распределение пор по размерам (рис. 3, б).

Текстурные характеристики образцов представлены в табл. 3. Для алюмосиликата Al-MCM-41 диаметр пор составляет 2.9 нм, что соответствует литературным данным [15]. Для носителей при увеличении доли мезопористого компонента увеличивается удельная площадь поверхности от 340 до 421 м²·г⁻¹. Соответственно увеличивается объем и диаметр пор. Следует отметить, что после пропитки нитратами металлов эти параметры уменьшаются. Также снижение удельной площади поверхности с 421 до 405 м²·г⁻¹ может быть связано с частичной блокировкой пор.

В связи с тем что существует зависимость между кислотностью катализаторов и их активностью в условиях каталитического крекинга [16], была исследована кислотность полученных образцов (табл. 4).

В упорядоченных алюмосиликатах кислотность в большей степени обусловлена наличием связей Si–O–Al. Для носителя наблюдается повышение кислотности по сравнению с суммой кислотности его компонентов: оксида алюминия и Al-MCM-41. Это может быть связано с тем, что на границе фаз компонентов образуются дополнительные связи Si–O–Al. Незначительное увеличение кислотности добавки 2.5% La–2.5% Zn-Al-MCM-41/Al₂O₃ (60/40) после нанесения лантана и цинка может быть связано с образованием кислотных центров Бренстеда и Льюиса [17, 18].

Следует отметить, что все образцы на основе упорядоченного мезопористого алюмосиликата типа Al-MCM-41 проявили большую обессеривающую активность по сравнению с обессеривающей активностью катализатора без добавки (табл. 5). При использовании большинства добавок наблюдается снижение выходов бензиновой фракции при повышенном выходе фракции с температурами выкипания 200–350°C.

Таблица 4
Кислотные свойства материалов на основе данных ТПД-NH₃ аммиака

Образец	Кислотные центры средней силы*	Сильные кислотные центры**	Общее количество десорбированного аммиака, мкмоль·г ⁻¹
Al ₂ O ₃	146	68	214
Al-MCM-41	82	33	115
Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (60/40)	285	98	387
2.5% La–2.5% Zn-Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (60/40)	296	108	404

* Количество аммиака, мкмоль·г⁻¹, десорбированного до 300°C.

** Количество аммиака, мкмоль·г⁻¹, десорбированного выше 300°C.

Таблица 5
Каталитическая активность добавок

Образец	Концентрация серы в жидких продуктах, ppm	Δ ,* %	Выход фракции, мас%			Выход кокса, мас%
			C ₅ -200°C	200-350°C	350+ °C	
Промышленный катализатор	12120	0	45	21	11	5
2.5% La-2.5% Zn-Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (30/70)	9288	23	41	25	9	7
2.5% La-2.5% Mg-Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (30/70)	9364	23	40	25	12	9
2.5% Zn-2.5% Mg-Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (30/70)	9560	22	40	23	9	9
2.5% La-2.5% Zn-Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (40/60)	9480	22	40	25	13	8
2.5% La-2.5% Mg-Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (40/60)	10200	16	41	28	13	8
2.5% Zn-2.5% Mg-Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (40/60)	10540	13	41	25	8	7
2.5% La-2.5% Zn-Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (50/50)	9432	22	43	24	7	9
2.5% La-2.5% Mg-Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (50/50)	9960	18	43	27	7	6
2.5% Zn-2.5% Mg-Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (50/50)	10150	16	44	25	7	6
2.5% La-2.5% Zn-Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (60/40)	8808	27	44	24	7	7
2.5% La-2.5% Mg-Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (60/40)	9180	24	45	27	8	7
2.5% Zn-2.5% Mg-Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ (60/40)	9432	22	45	26	7	6

* Δ — уменьшение количества серы в жидких продуктах крекинга по сравнению с использованием промышленного катализатора крекинга, отн%.

Из данных табл. 5 следует, что природа нанесенных металлов влияет на серопонижающую активность добавки. Для всех носителей наблюдается падение серопонижающей активности в ряду добавок, содержащих La-Zn, La-Mg, Zn-Mg. Так, при использовании добавок на основе носителя Al-MCM-41/Al₂O₃ (60/40) содержание серы в жидких продуктах уменьшается на 27, 24 и 22 отн% соответственно. Использование цинка в составе обессеривающих добавок приводит к образованию сильных кислотных центров Льюиса, на которых происходит селективная адсорбция серосодержащих ароматических молекул с последующим раскрытием ароматического кольца вследствие переноса водорода и образованием олефинов и H₂S [19]. Введение лантана в состав цинк-содержащих добавок приводит к синергическому эффекту в повышении адсорбции сераорганических молекул и увеличению доли реакций переноса водорода за счет образования поверхностных гидроксидных групп, связанных с атомами редкоземельного элемента [6, 19, 20]. Использование магния в составе добавок также может способствовать связыванию

серосодержащих молекул с последующим их крекингом.

Эффективность серопонижающих добавок к катализаторам крекинга определяется рядом показателей, но основные — это содержание серы в продуктах крекинга и выход бензиновой фракции. Большее влияние на эти параметры оказывает состав носителя серопонижающей добавки, а не состав нанесенных металлов. Так, увеличение доли алюмосиликата с 30 до 60 мас% в составе добавки приводит как к увеличению серопонижающей активности, так и к росту выхода бензиновой фракции (табл. 5). Это может быть связано с увеличением диаметра пор (табл. 3) и общей кислотности носителя (табл. 4). Объемные молекулы углеводородов и сераорганических соединений могут достигать кислотных центров добавки и подвергаться крекингу, при этом общая концентрация серы в жидких продуктах снижается и увеличивается выход бензиновой фракции [11, 14]. Наилучшие показатели наблюдаются для добавок на основе носителя Al-MCM-41/Al₂O₃ (60/40) — снижение содержания серы в жидких продуктах до 27 отн% и выход бензи-

новой фракции 44–45 мас%. При использовании добавок с содержанием мезопористого алюмосиликата 50 и 60 мас% наблюдается снижение выхода тяжелого остатка (350+°C) по сравнению с тем же показателем катализатора без добавки с 11 до 7–8 мас%. Следует отметить, что разница в значениях серопонижающей активности для добавок на основе носителей состава Al-MCM-41/Al₂O₃ (30/70) и Al-MCM-41/Al₂O₃ (40/60) меньше, чем для Al-MCM-41/Al₂O₃ (50/50) и Al-MCM-41/Al₂O₃ (60/40). Это может свидетельствовать о том, что для материалов, содержащих в своем составе менее 40 мас% Al-MCM-41, влияние доли алюмосиликата на каталитическую активность добавок становится минимальным.

Выводы

Были получены и охарактеризованы материалы: Al-MCM-41, Al-MCM-41/Al₂O₃ (30/70, 40/60, 50/50 и 60/40 мас%). Носители пропитаны нитратами металлов (Zn, Mg и La) с целью получения биметаллического материала, содержащего по 2.5 мас% каждого из металлов. Установлены текстурные характеристики материалов и их кислотность. С ростом доли мезопористого алюмосиликата в носителе увеличиваются удельная площадь поверхности, диаметр и объем пор. Использование добавки 2.5% La–2.5% Zn-Al-MCM-41/Al₂O₃ (60/40) позволяет снизить количество серы в жидких продуктах крекинга на 27 отн% по сравнению с использованием катализатора без добавки. Установлено, что увеличение доли мезопористого алюмосиликата Al-MCM-41 с 30 до 60 мас% в составе носителя приводит к росту серопонижающей активности добавок и увеличению выходов бензиновой фракции в жидких продуктах крекинга. Изменение состава носителя в большей степени влияет на каталитическую активность добавок, чем состав нанесенных металлов.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-79-10301).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Глотов Александр Павлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2877-0395>

Левшаков Николай Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4183-4848>

Вутолкина Анна Викторовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9014-0909>

Лысенко Сергей Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3161-2328>

Гущин Павел Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4788-9137>

Винокуров Владимир Арнольдович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0570-6577>

Список литературы

- [1] Siddiqui M. B., Ahmed S., Aitani A. M., Dean C. F. // Appl. Catal. A: General. 2006. V. 303. N 1. P. 116–120.
- [2] Corma A., Martinez C., Ketley G., Blair G. // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 208. N 1–2. P. 135–152.
- [3] Feng R., Al-Megren H., Li X., Al-Kinany M. C., Qiao K., Liu X., Yan Z. // Appl. Petrochem. Res. 2014. V. 4. N 4. P. 329–336.
- [4] Vargas-Tah A. A., García R. C., Archila L. F. P., Solís J. R., López A. J. G. // Catal. Today. 2005. V. 107. P. 713–718.
- [5] Myrstad T., Engan H., Seljestokken B., Rytter E. // Appl. Catal. A: General. 1999. V. 187. N 2. P. 207–212.
- [6] Can F., Travert A., Ruaux V., Gilson J. P., Maugé F., Hu R., Wormsbecher R. F. // J. Catal. 2007. V. 249. N 1. P. 79–92.
- [7] Jiménez-Morales I., Moreno-Recio M., Santamaría-González J., Maireles-Torres P., Jiménez-López A. // Appl. Catal. B: Environmental. 2015. V. 164. P. 70–76.
- [8] Wang X., Chen L., Guo Q. // Chem. Eng. J. 2015. V. 260. P. 573–581.
- [9] Chen H., Wang Y. // Ceram. Int. 2002. V. 28. N 5. P. 541–547.
- [10] Глотов А. П., Левшаков Н. С., Вутолкина А. В., Лысенко С. В. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 167–173 [Glotov A. P., Levshakov N. S., Vutolkina A. V., Lysenko S. V. // Petrol. Chem. 2018. V. 58. N 3. P. 214–219].
- [11] Karakhanov E. A., Glotov A. P., Nikiforova A. G., Vutolkina A. V., Ivanov A. O., Kardashev S. V., Maksimov A. L., Lysenko S. V. // Fuel Process. Technol. 2016. V. 153. P. 50–57.
- [12] Tompkins J. T., Mokaya R. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. N 3. P. 1902–1908.
- [13] Глотов А. П., Левшаков Н. С., Артемова М. И., Смирнова Е. М., Вутолкина А. В., Лысенко С. В. // ХТТМ. 2018. Т. 54. № 1. С. 12–17 [Glotov A. P., Levshakov N. S., Artemova M. I., Smirnova E. M., Vutolkina A. V., Lysenko S. V. // Chem. Tech. Fuels Oil. 2018. V. 54. N 1. P. 15–23].

- [14] Анисимов А. В., Лысенко С. В., Теренина М. В., Глотов А. П., Левшаков Н. С., Никифорова А. Г. // Хим. технология. 2016. Т. 17. № 9. С. 386–390 [Anisimov A. V., Lysenko S. V., Terenina M. V., Glotov A. P., Levshakov N. S., Nikiforova A. G. // Theor. Found Chem. En. 2017. V. 51. N 5. P. 825–829].
- [15] Salam M. S. A., Betiha M. A., Shaban S. A., Elsbagh A. M., El-Aal R. M. A. // Egypt. J. Petrol. 2015. V. 24. N 1. P. 49–57.
- [16] Karreman M. A., Buurmans I. L., Geus J. W., Agronskaia A. V., Ruiz Martínez J., Gerritsen H. C., Weckhuysen B. M. // Angew. Chem. 2012. V. 124. N 6. P. 1457–1460.
- [17] Sousa-Aguiar E. F., Trigueiro F. E., Zotin F. M. Z. // Catal. Today. 2013. V. 218. P. 115–122.
- [18] Corma A., Forne's V., Melo F. // Appl. Catal. 1990. V. 61. N 1. P. 175–185.
- [19] Potapenko O. V., Doronin V. P., Sorokina T. P., Talsi V. P., Likhobolov V. A. // Appl. Catal. B: Environmental. 2012. V. 117. P. 177–184.
- [20] Subhan F., Liu B. S., Zhang Y., Li X. G. // Fuel Process. Technol. 2012. V. 97. P. 71–78.
-