

УДК 544.478,665.658.2

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СУЛЬФИДНЫЕ НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ, ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2015 г. И. А. Сизова¹, С. И. Сердюков^{1,2}, А. Л. Максимов^{1,2}, Н. А. Синикова²

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет;

E-mail: isizova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 05.06.2014 г.

Получены никель-вольфрамовые сульфидные наноразмерные катализаторы гидрирования ароматических углеводородов путем разложения никель-тиовольфрамовых солей-прекурсоров *in situ* в ионной жидкости (ИЖ). В качестве прекурсора был использован никель-тиовольфраматный комплекс $[\text{VMip}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$, в качестве растворителя для прекурсора – термостабильная ИЖ трифторметан сульфат 1-бутил-1-метилпиперидиния $\text{VMipCF}_3\text{SO}_3$. Полученные *in situ* в ИЖ Ni-W-S частицы были охарактеризованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ПЭМ. Показано, что они представляют собой наноразмерные пластинки, шириной 0.5 нм, объединенные в агломераты диаметром 100–150 нм. Каталитическая активность была исследована на примере гидрирования нафталина в различных растворителях в реакторе периодического действия при температуре 350 °С и при давлении 5.0 МПа. Показана возможность использования ИЖ для селективного гидрирования ароматических углеводородов (УВ) в смеси с олефинами.

Ключевые слова: сульфидные никель-вольфрамовые катализаторы, ионные жидкости, двухфазный катализ, гидрирование ароматических углеводородов.

DOI: 10.7868/S0028242115010128

Истощение запасов легких нефтей и вовлечение в переработку все более тяжелых нефтяных фракций с повышенным содержанием серы и ароматических углеводородов стимулировало повышение интереса к изучению новых катализаторов гидрирования ароматических соединений, устойчивых к действию серы [1]. Благодаря исключительной устойчивости к действиям каталитических ядов, нанесенные сульфиды переходных металлов [2], главным образом сульфиды молибдена и вольфрама, промотированные кобальтом или никелем, широко используют для удаления гетероатомов, таких как сера и азот. Однако данные о применении этих систем для процессов гидрирования ароматических УВ довольно скудны [3].

Основная проблема при выборе состава и способа приготовления катализатора гидрирования ароматических УВ (гидродеароматизации) нефтяного сырья на основе Mo и W заключается в необходимости повысить гидрирующую активность каталитических систем Mo(W)Co(Ni) по отношению к ароматическим УВ при сохранении их эффективности в реакциях гидроочистки. Известно, что замена Co на Ni и Mo на W позволяет повысить гидрирующую активность катализаторов.

По гидрирующей активности в присутствии сернистых соединений катализаторы располагаются в следующий ряд: Ni–W > Ni–Mo > Co–Mo [4].

В последние годы существенно возрос интерес к изучению наноразмерных катализаторов, что связано с возможностью повышения их эффективности и избирательности [5]. В связи с этим получил развитие новый подход к синтезу катализаторов – отказ от применения носителей и формирование наноразмерных частиц катализатора непосредственно в углеводородном сырье (*in situ*). В качестве прекурсора для получения наноразмерных сульфидных катализаторов обычно используют тиосоли [6–10]. Разложение тиосолей *in situ* в реакционной среде позволяет обеспечить высокое содержание серы в конечном сульфидном катализаторе, а также способствует получению стабильных высокодисперсных частиц [6, 11].

Известно, что эффективность сульфидных катализаторов зависит от их дисперсности, причем с ростом дисперсности эффективность каталитического действия возрастает. Однако при использовании наноразмерных катализаторов возникает ряд существенных проблем, включая сложность отделения наночастиц от продуктов реакции и

повторное использование катализаторов. Возможное решение указанных проблем — использование двухфазного катализа с применением альтернативных растворителей, таких как вода [12], ИЖ [13], перфторированные УВ [14], сверхкритический диоксид углерода [15].

Основная идея двухфазного катализа заключается в том, что после проведения реакции катализатор остается в одной фазе, а продукты реакции и исходные вещества — в другой. Разделение на две фазы приводит к облегчению процедуры отделения катализатора от продуктов реакции, а также упрощению повторного его использования. В качестве растворителя удобно применять ИЖ, т.к. они являются благоприятной средой для синтеза в них наночастиц [16–19].

Цель данной работы — получение наноразмерных сульфидных никель-вольфрамовых катализаторов *in situ* разложением тиосолей в ИЖ и исследование их активности в реакции гидрирования полиароматических углеводородов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза. Тиовольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ был приготовлен по методике, описанной в [20]. 0,03 моль вольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 40 мл H_2O , добавляли 15 мл соляной кислоты и перемешивали в течение 10 мин до выпадения желтого осадка вольфрамовой кислоты H_2WO_4 . Смесь центрифугировали в течение 5 мин со скоростью 3000 об/мин и затем дважды промывали водой. Полученную кислоту H_2WO_4 помещали в печь и упаривали на 1/3 массы при 95°C . К H_2WO_4 добавляли 60 мл концентрированного водного раствора аммиака. Через полученный раствор пропускали сероводород в течение 30 мин при 60°C , после чего образовавшийся зеленый осадок отфильтровали. Через полученный ярко-желтый раствор продолжали пропускать сероводород при 60°C в течение 8 ч. Затем смесь охлаждали, полученный оранжевый осадок $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ отфильтровывали, промывали изопропанолом и диэтиловым эфиром.

Элементный анализ (%): получено: С 0, Н 2.3, N 8.4, S 38.0, W 51.3; рассчитано: С 0, Н 2.3, N 8.0, S 36.8, W 52.8.

Никель-тиовольфраматный комплекс 1-бутил-1-метилпиперидиния $[\text{BMPIP}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$ был приготовлен по оригинальной методике [21]. Раствор хлорида никеля, содержащий 0.238 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 10 мл смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$ (объемное соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$), подкисленный несколькими каплями уксусной кислоты, был добавлен к раствору, содержащему 0.7 г тиовольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ и 10 мл смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$ (объемное соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 3$). К

полученной смеси был добавлен раствор, содержащий 2.1 г $[\text{BMPIP}]\text{Br}$ и 15 мл CH_3CN . Образовавшийся коричневатый осадок $[\text{BMPIP}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$ отфильтровывали, промывали водой, изопропанолом и затем сушили на воздухе. Элементный анализ (%): получено: С 24.35, Н 4.3, N 3.2, S 27.1, Ni 5.69, W 35.36; рассчитано: С 24.13, Н 4.45, N 2.81, S 25.76, Ni 5.89, W 36.93.

ИЖ трифторметансульфонат 1-бутил-1-метилпиперидиния $[\text{BMPIP}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ была приготовлена по стандартному методу [22]. На первой стадии из 1-метилпиперидина $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$ и 1-бромбутана $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ в метилэтилкетоне получали 1-бутил-1-метилпиперидиния бромид $[\text{BMPIP}]\text{Br}$. Полученный продукт очищали перекристаллизацией. Чистоту и структуру продукта подтверждали ^1H -ЯМР-спектроскопией. ^1H -ЯМР (CDCl_3), δ , м. д.: 0.8 (т., 3H, CH_2CH_3); 1.2 (м., 2H, CH_2CH_3); 1.6 (м., 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$); 3.1 (с., 3H, NCH_3); 3.5 (м., 6H, $\text{N}(\text{CH}_2)_3$).

На второй стадии в $[\text{BMPIP}]\text{Br}$ заменяли анион на трифлат-анион CF_3SO_3^- . К раствору 1-бутил-1-метилпиперидиния бромида (16,9 г $[\text{BMPIP}]\text{Br}$ в 50 мл воды) добавляли 13,5 г соли трифторметансульфонат калия KCF_3SO_3 и перемешивали при температуре 80°C в течение часа. После этого реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 25 мл дистиллированной воды и экстрагировали полученную смесь дихлорметаном (3×25 мл). Отделенную органическую фазу промывали свежей дистиллированной водой (2×20 мл) и сушили MgSO_4 . Полученную ИЖ $[\text{BMPIP}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ сушили под вакуумом при температуре 90°C . Чистоту и структуру продукта подтверждали ^1H -ЯМР-спектроскопией. ^1H -ЯМР (CDCl_3), δ , м. д.: 0.89 (т., 3H, CH_2CH_3); 1.3 (м., 2H, CH_2CH_3); 1.8 (м., 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$); 2.9 (с., 3H, NCH_3); 3.3 (м., 6H, $\text{N}(\text{CH}_2)_3$).

Методы исследования полученных катализаторов. Анализ на углерод, водород, азот и серу был выполнен на приборе CHNS—OEA1108 Elemental Analyzer фирмы CarboErba. Определение содержания металлов осуществлялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе “AAAnalyst 400”.

Полученные *in situ* образцы катализаторов исследовали на просвечивающем электронном микроскопе Карл Цейс “LEO912 ABOMEGA”. Исследования полученных образцов методом РФЭС проводили при помощи электронного прибора LAS-3000, оснащенного фотоэлектронным анализатором с задерживающим потенциалом OPX-150. Для возбуждения фотоэлектронов использовано рентгеновское излучение алюминиевого анода (AlK-альфа = 1486.6 эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА.

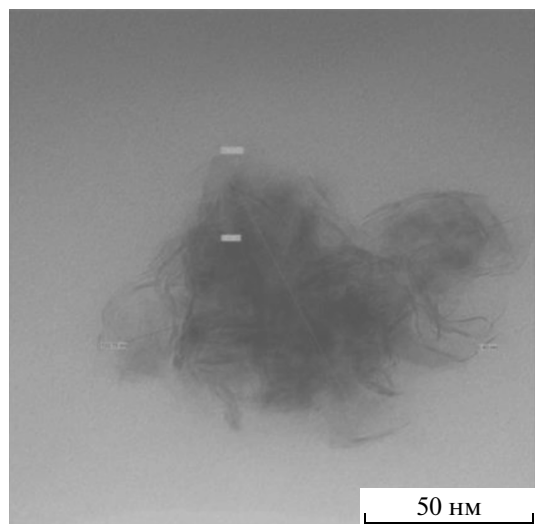


Рис. 1. Микрофотография Ni-W-S-катализатора, полученного *in situ* разложением в ионной жидкости.

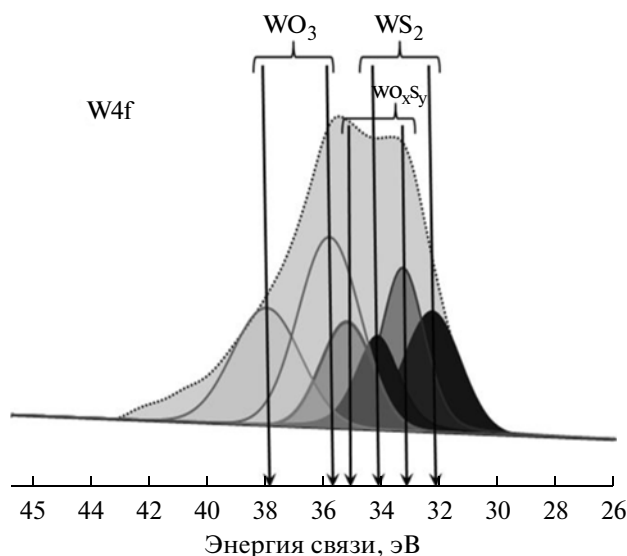


Рис. 2. Деконволюция W4f уровня.

Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C 1s с энергией связи 285 эВ.

Методика проведения каталитических экспериментов. Каталитические эксперименты по гидрированию проводили в стальном автоклаве в атмосфере водорода при повышенном давлении и интенсивном перемешивании реакционной смеси. В стеклянный картридж автоклава помещали прекурсор $[BMPip]_2Ni(WS_4)_2$, растворенный в 1 мл ИЖ $[BMPip]CF_3SO_3$, и затем добавляли 1 мл субстрата. Автоклав наполняли водородом до давления 50 атм и выдерживали при температуре 350°C в течение 1–10 ч. Анализ продуктов гидрирования проводили на хроматографе Кристаллюкс 4000 М, снабженном ПИД и капиллярной колонкой SPB®-1 с неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксан (размеры: 30 м × 0.25 мм, газ-носитель гелий, деление потока 1 : 90).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика полученных *in situ* в ионной жидкости Ni-W-S катализаторов. Все полученные никель-вольфрамовые катализаторы представляли собой нанопластинки, объединенные в агломераты, что было показано методом просвечивающей электронной микроскопии. Типичная микрофотография полученных катализаторов приведена на рис. 1. Ширина пластинок составляет ~5 Å, длина каждой пластинки – порядка 100–150 нм. Пластинки объединены в агломераты также размером от 100 до 150 нм.

Анализ полученных образцов методом РФЭС показал, что все катализаторы содержат пики, характерные для вольфрама, серы, углерода и никеля.

На рис. 2 представлена деконволюция W4f уровня. Вольфрам в изучаемых образцах находится в трех формах: сульфидной ($W4f_{7/2}$ 32.5 эВ; $W4f_{5/2}$ 34.2 эВ), оксисульфидной, ($W4f_{7/2}$ 33.4 эВ; $W4f_{5/2}$ 35.2 эВ) и оксидной ($W4f_{7/2}$ 35.8 эВ; $W4f_{5/2}$ 37.8 эВ). Указанные значения энергии связи согласуются с литературными данными [23]. Массовое соотношение полученных фаз приведено в табл. 1. Из полученных результатов видно, что только 26.4% W находится в сульфидной форме, оставшиеся 73.6% находятся в оксисульфидной и оксидной формах, с преимуществом последней.

На рис. 3 представлена деконволюция Ni2p уровня. Никель в изучаемых образцах находится в виде сульфида NiS ($Ni2p_{3/2}$ 852.6 эВ; $Ni2p_{1/2}$ 869.8 эВ), в

Таблица 1. Данные РФЭС для W4f уровня и Ni2p уровня

Элемент	Энергия связи, эВ	Массовая доля, %	Состояние		
W4f	$4f_{7/2}$ 32.5	26.4	WS ₂		
	$4f_{5/2}$ 34.2				
	$4f_{7/2}$ 33.4	30.1	WO _x S _y		
	$4f_{5/2}$ 35.2				
	$4f_{7/2}$ 35.8			43.5	WO ₃
	$4f_{5/2}$ 37.8				
Ni2p	$2p_{3/2}$ 852.6	7.6	NiS		
	$2p_{1/2}$ 869.8				
	$2p_{3/2}$ 853.8	20.5	NiWS		
	$2p_{1/2}$ 870.6				
	$2p_{3/2}$ 856.2	71.9	NiO		
	$2p_{1/2}$ 873.7				

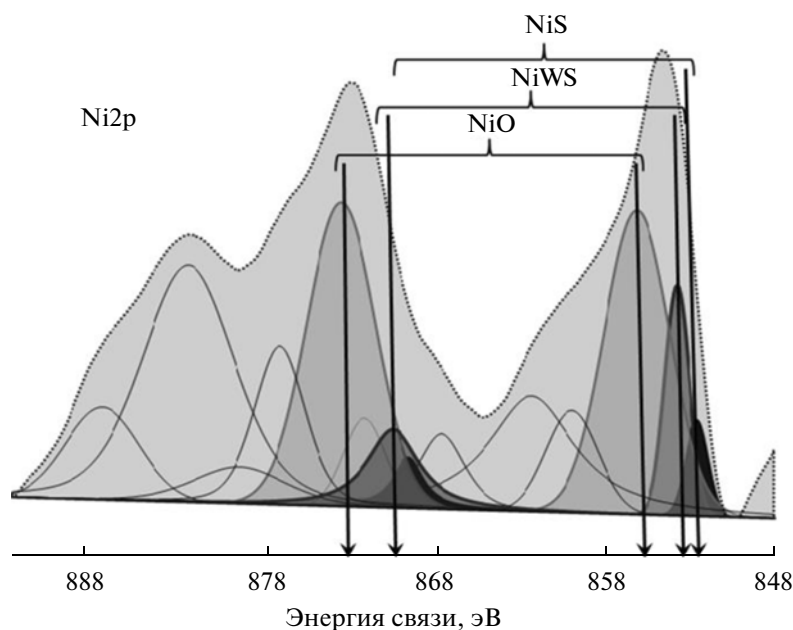


Рис. 3. Деконволюция Ni2p уровня.

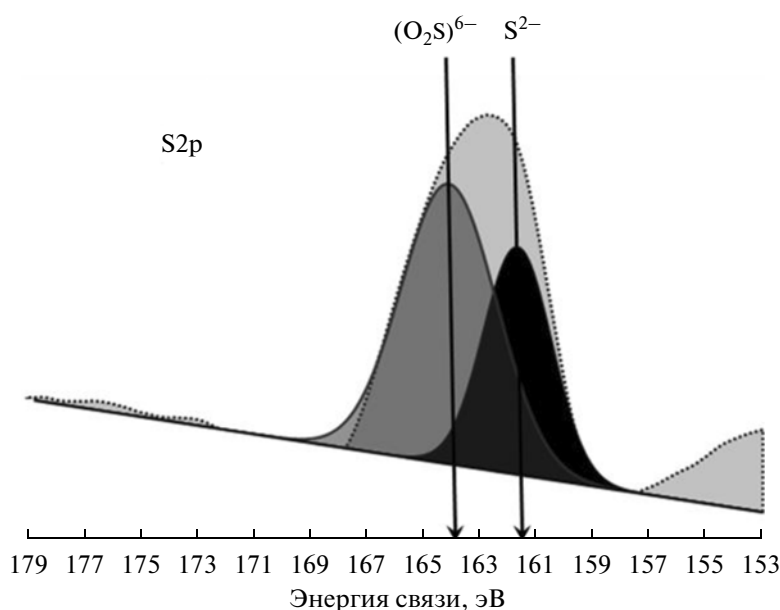


Рис. 4. Деконволюция S2p уровня.

виде NiWS ($\text{Ni}2p_{3/2}$ 853.8 эВ; $\text{Ni}2p_{1/2}$ 870.6 эВ) и в виде оксида NiO ($\text{Ni}2p_{3/2}$ 856.2 эВ; $\text{Ni}2p_{1/2}$ 873.7 эВ). Указанные значения энергии связи согласуются с литературными данными [23]. Пики, не выделенные цветом, соответствуют сателлитам. Массовое соотношение полученных фаз для никеля приведено в табл. 1. Обнаружено, что более 70% никеля находится в оксидной форме.

Деконволюция S2p уровня (рис. 4) показала, что сера находится в двух состояниях: S^{2-} (161.4 эВ) и в

виде оксисульфида (163.9 эВ). Массовые отношения полученных фаз для серы приведены в табл. 2. Следует отметить, что полученные данные свидетельствуют об отсутствии серы в степени окисления +6, что должно соответствовать пику с энергией связи 169 эВ [24].

Данные типичного состава поверхности образцов свидетельствуют об избытке карбидной фазы, атомная концентрация углерода на поверхности образца составляет 69.2%, и о недостатке никеля,

атомная концентрация никеля на поверхности составляет всего 2.2%, тогда как вольфрама – 8.6%. Полученные данные согласуются с литературными [20]. Атомная концентрация серы на поверхности полученных катализаторов составляет порядка 20%.

Каталитические свойства. Каталитические свойства полученного катализатора исследовали в реакторе периодического действия при температуре 350°C и давлении водорода 5.0 МПа. В качестве модельного сырья использовали 10%-ный раствор нафталина в *n*-гексадекане. Мольное отношение вольфрама к никелю в прекурсор составляло 2 : 1. В табл. 3 представлена зависимость конверсии нафталина от отношения W : Ni; в качестве дополнительного источника никеля использовали нитрат никеля Ni(NO₃)₂ · 6H₂O; видно, что нитрат никеля без соли прекурсора и соль прекурсора в отсутствие нитрата никеля обладают невысокой каталитической активностью (конверсия нафталина составляет 3–9%). Оптимальное отношение W : Ni составляет 1 : 1, конверсия нафталина в этом случае достигает 92%. Главный продукт гидрирования – тетралин; селективность по декалинам не превышает 4%.

На рис. 5 представлена зависимость конверсии нафталина от времени реакции для катализатора, обладающего оптимальной каталитической активностью (отношение вольфрама к никелю 1 : 1). С увеличением времени реакции от 3 до 10 ч конверсия нафталина возрастает от 14% до 92%. В том случае, когда время реакции составляет 3 ч, селективность по декалинам не превышает 30%. При большем времени реакции главным продук-

Таблица 2. Данные РФЭС для S2p уровня

	Энергия связи, эВ	Массовая доля, %	Состояние
S2p	161.4	36.6	сульфид S ²⁻
	163.9	63.4	окисульфид (O ₂ S) ⁶⁻

Таблица 3. Зависимость конверсии нафталина от мольного соотношения W : Ni (T = 350°C, P_{H₂} = 5.0 МПа, t = 10 ч, нафталин : W = 7.3 моль/моль)

Прекурсор	W : Ni	Конверсия нафталина, %
Ni(NO ₃) ₂	—	3
[BMPip] ₂ Ni(WS ₄) ₂	2 : 1	9
[BMPip] ₂ Ni(WS ₄) ₂ + Ni(NO ₃) ₂	1 : 1	92
[BMPip] ₂ Ni(WS ₄) ₂ + Ni(NO ₃) ₂	2 : 1	4

том являлся тетралин, декалины практически не образуются.

На рис. 6 представлена зависимость конверсии нафталина от концентрации прекурсора в ИЖ при мольном отношении вольфрама к никелю 1 : 1 и времени реакции 10 ч. Как видно, с уменьшением отношения нафталина к вольфраму с 73 : 1 до 7.3 : 1, что соответствует изменению концентрации прекурсора в ИЖ с 4.3 г/мл до 43 г/мл, конверсия нафталина возрастает с 6.0% до 92%. Главный продукт реакции – тетралин; однако с уменьшением концентрации прекурсора в ИЖ селектив-

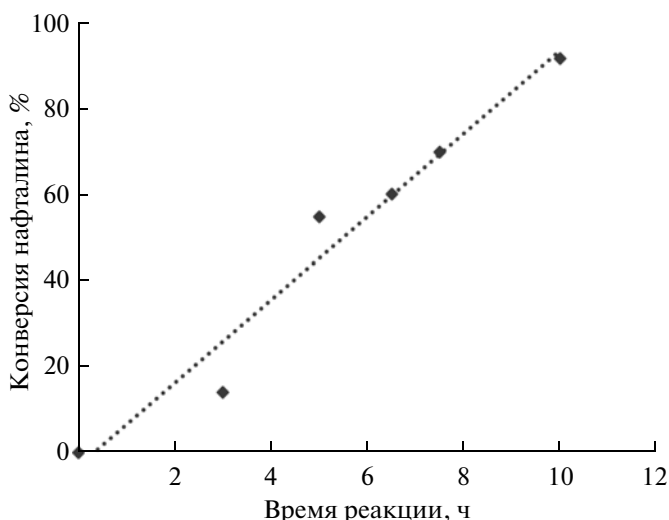


Рис. 5. Зависимость конверсии нафталина от времени реакции. Условия эксперимента: T = 350°C, P_{H₂} = 5.0 МПа, нафталин : W = 7.3 моль/моль, W : Ni = 1 : 1.

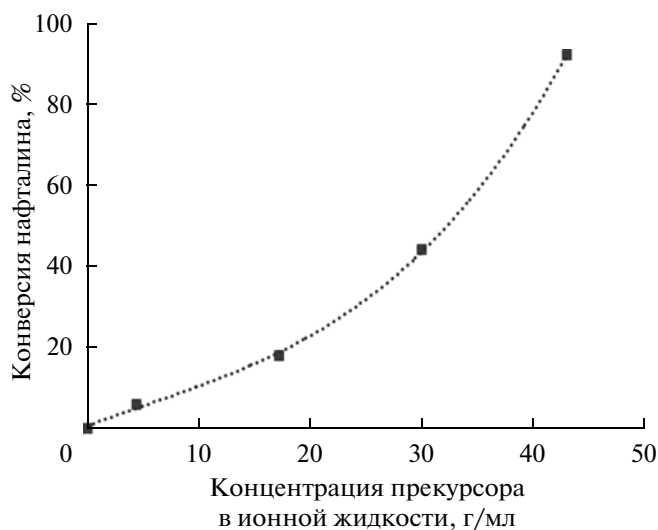


Рис. 6. Зависимость конверсии нафталина от концентрации прекурсора в ИЖ. Условия эксперимента: T = 350°C, P_{H₂} = 5.0 МПа, t = 10 ч, W : Ni = 1 : 1.

Таблица 4. Коэффициенты распределения субстратов между *n*-гексадеканом и ИЖ [BM₂Pip]CF₃SO₃

Субстрат	Коэффициент распределения ($C_{\text{орг.ф.}}/C_{\text{ИЖ}}$)	Конверсия, %
Нафталин	1.75	92
Октен-1	27.5	3
Тетралин	6.2	5
Толуол	6.4	0
Этилбензол	9.6	0
1-Метилнафталин	1.35	80
2-Метилнафталин	1.82	40

ность по декалинам растет и при отношении нафталина к вольфраму 73 : 1 достигает 20%.

Полученные каталитические системы могут быть использованы повторно без потери активности. Так, при использовании каталитической системы с мольным соотношением нафталина к вольфраму 7.3 : 1 и атомном соотношении W : Ni = 1 : 1, конверсия нафталина не снижается на протяжении четырех каталитических циклов.

Исследование превращений октена-1 на Ni-W-S-катализаторе, приготовленном в ИЖ, показало его высокую каталитическую активность. Степень конверсии октена-1 составляла 95%, однако содержание *n*-октана не превышало 3%. В основном, происходила миграция двойной связи, причем среди изомеров октена-1 содержание октена-4 составляло ~60%.

Далее была проведена серия экспериментов по гидрированию смеси ароматических УВ с олефинами на примере 10%-ного раствора нафталина в октене-1. Конверсия нафталина составляла 77% (отношение нафталина к вольфраму 6.7 : 1), тогда как конверсия октена-1 в *n*-октан не превышала 5%. При проведении аналогичного эксперимента без использования ИЖ, т.е. при получении Ni-W-S-катализатора разложением *in situ* в углеводородном сырье, конверсия октена-1 в *n*-октан и нафталина в тетралин составляла 100%. Интересно отметить, что продуктом гидрирования нафталина в этом случае являлся не только тетралин, но и декалины, содержание которых в продуктах реакции ~50%.

Высокая конверсия нафталина по сравнению с октеном-1, по-видимому, связана с различной растворимостью используемых субстратов в ИЖ. В табл. 4 представлены коэффициенты распределения используемых субстратов между [BM₂Pip]CF₃SO₃ и *n*-гексадеканом. Как видно из табл. 4, растворимость нафталина в ИЖ значительно выше, чем октена-1. Важно отметить, что тетралин также плохо растворяется в ИЖ. Именно этим можно объяснить то, что главным продуктом реакций гидрирования нафталина является тетралин, который переходит из ИЖ в *n*-гексаде-

кан, и дальнейшее его гидрирование до декалина не происходит.

Для того, чтобы подтвердить полученный результат, была проведена серия экспериментов по гидрированию толуола и этилбензола, растворимость которых в ИЖ низка (табл. 4). Конверсия как толуола, так и этилбензола при соотношении субстрат : W = 7.3 : 1 и W : Ni = 1 : 1 не превышала 5%. При проведении аналогичного эксперимента при разложении прекурсора *in situ* в углеводородном сырье без использования ИЖ конверсия толуола и этилбензола составляла 50% и 30% соответственно (отношение субстрат : W = 105.3 : 1).

Кроме этого был проведен аналогичный эксперимент по гидрированию 1- и 2-метилнафталинов, растворимость которых в ИЖ выше, чем алкилбензолов (табл. 4). Конверсия 1-метилнафталина при соотношении 1-метилнафталин : W = 7.3 : 1 и W : Ni = 1 : 1 составляла 80%. Основной продукт реакции – 5-метилтетралин, селективность по этому продукту составляет 70%. Содержание метилдекалинов в продуктах реакции не превышало ~3%. 2-Метилнафталин хуже растворяется в ИЖ, и при аналогичных условиях проведения реакции его конверсия составляла 40%. Главный продукт гидрирования – 6-метилтетралин, селективность по которому составляла 70%. Содержание метилдекалинов в продуктах гидрирования не превышало 2%. Полученные результаты по гидрированию метилнафталинов согласуются с данными по их растворимости в ИЖ. Более высокая растворимость 1-метилнафталина приводит к его большей степени гидрирования.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что определяющей стадией гидрирования является растворимость субстратов в ИЖ. Степень превращения субстратов, растворимость которых невысока, не превышала 10%. Конверсия хорошо растворимых в ИЖ субстратов достигала 90%. Таким образом, использование Ni-W-S-катализаторов, приготовленных в ИЖ, позволяет селективно гидрировать полиароматические УВ.

В данной работе впервые получен никель-вольфрамат 1-бутил-1-метилпиперидиния [BM₂Pip]₂Ni(WS₄)₂. Разложением данного комплекса *in situ* в ИЖ приготовлены наноразмерные сульфидные никель-вольфрамовые катализаторы для гидрирования полиароматических углеводородов. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что частицы катализатора представляют собой наноразмерные пластинки, шириной 0.5 нм, объединенные в агрегаты размером 100–150 нм.

Исследованы свойства полученных катализаторов в реакциях гидрирования ароматических углеводородов и октена-1. Показано, что никель-вольфрамовые катализаторы, приготовленные в ИЖ, можно использовать для селективного гид-

рирования полиароматических УВ в смеси с олефинами. Активность исследованных катализаторов зависит от растворимости использованных субстратов в ИЖ.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 гг.” (госконтракт № 14.516.11.0093) и Темы № 8 «Нанотехнологии и наноматериалы в процессах глубокой комплексной переработки углеводородного сырья» (Гос. рег. № 01201352582). В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Старцев А.Н.*, Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. Н.: Гео. 2007. 206сс.
2. *Chianelli R.R., Daage M.* // *Adv. Catal.* 1994. V. 40. P. 177.
3. *Nava H., Pedraza F., Alonso G.* // *Catal. Lett.* 2005. V. 99. № 1–2. P. 65.
4. *Навалихина М.Д., Крылов О.В.* // *Успехи химии.* 1998. Т. 67. № 7. С. 656.
5. *Heiz U., Landman U., Nanocatalysis.* 2nd Ed. Springer. 2007. P. 503.
6. *Zdrazil M.* // *Catal. Today.* 1988. V. 3. № 4. P. 269.
7. *Alonso G., Del Valle M., Cruz J., Licea-Claverie A., Petranovskii V., Fuentes S.* // *Catal. Lett.* 1998. V. 52. № 1–2. P. 55.
8. *Pedraza F., Fuentes S.* // *Catal. Lett.* 2000. V. 65. № 1–3. P. 107.
9. *Alonso G., Del Valle M., Cruz J., Licea-Claverie A., Petranovskii V., Fuentes S.* // *Catal. Today.* 1998. V. 43. № 1–2. P. 117.
10. *Alonso G., Petranovskii V., Del Valle M., Cruz-Reyes J., Licea-Claverie A., Fuentes S.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2000. V. 197. № 1. P. 87.
11. *Wilkinson K., Merchan M.D., Vasudevan P.T.* // *J. Catal.* 1997. V. 171. № 1. P. 325.
12. *Cornils B., Herrmann W.A.* *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds.* VCH, Weinheim. 2002. P. 1494.
13. *Scholten J.D., Leal B.C., Dupont J.* // *ACS Catal.* 2012. V. 2. № 1. P. 184.
14. *Voggu R., Shireen A., Rao C.N.R.* // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 6021.
15. *Desset S.L., Hintermair U., Gong Zh.* // *Topics in Catalysis.* 2010. V. 53. P. 963.
16. *Taubert A., Li Z.* // *Dalton Trans.* 2007. P. 723.
17. *Ding K.L., Miao Z.J., Liu Z.J., Zhang Z.F., Han B.X., An G.M., Miao S.D., Xie Y.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 20. P. 6362.
18. *Kowsari E.* *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches.* InTech. 2011.
19. *Lau V.W., Masters A. F., Bond A.M., Maschmeyer T.* // *Chem. Cat. Chem.* 2011. V. 3. № 11. P. 1739.
20. *McDonald W., Friesen G.D., Rosenhein L.D., Newton W.E.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1983. V. 72. P. 205.
21. *Crossland C.J., Evans I.R., Evans J.S.O.* // *Dalton Trans.* 2008. P. 1597.
22. *Yim T., Lee H. Y., Kim H.-J., Mun J., Kim S., Oh S.M., Kim Y.G.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2007. V. 28. № 9. P. 1567.
23. *Tayeb K., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Payen E., Bonduelle A., Bertonici F.* // *Catal. Today.* 2010. V. 150. № 3–4. P. 207.
24. *Zue D., Vrinat M., Nie H., Mauge F., Shi Y., Lacroix M., Li D.* // *Catal. Today.* 2004. V. 93–95. P. 751.