

УДК 665.658.6

ГИДРОГЕНОЛИЗ ДИБЕНЗОТИОФЕНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦИНКОМ NiMoW/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРООЧИСТКИ

© 2015 г. Н. Н. Томина, С. А. Антонов¹, Н. М. Максимов, М. В. Самсонов, А. А. Пимерзин

Самарский государственный технический университет

¹ООО “Объединенный центр исследований и разработок”, Москва

E-mail: tominann@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.01.2015 г.

Исследовано влияние введения ZnO в катализатор гидроочистки NiMoW/Al₂O₃ на его активность в гидрогенолизе дибензотиофена (ДБТ). Для выбора оптимального способа введения модифицирующей добавки была приготовлена серия образцов с добавками ZnO, введенными на разных стадиях синтеза катализаторов. Перед испытанием катализаторы подвергались сульфидированию. Каталитические испытания проводили в условиях микропроточной установки под давлением водорода в реакции гидрогенолиза дибензотиофена. Показана взаимосвязь морфологии активной фазы, а также способа введения и количества вводимого модификатора с каталитической активностью образцов. Модифицирование носителя добавкой ZnO в количестве 0.5 мас. % повышает активность катализатора в гидрогенолизе ДБТ.

Ключевые слова: гидрогенолиз, гидроочистка, модифицирование, дибензотиофен.

DOI: 10.7868/S0028242115050135

Одним из путей повышения гидродесульфурезующей (ГДС) активности катализаторов гидроочистки является введение в их состав неорганических модификаторов. В качестве последних используются соединения Ga [1], V [2], Ti [3], Nb [4], Zn [5, 6]. Отмечается [7], что способ повышения активности катализаторов гидроочистки путем введения добавок переходных металлов весьма перспективен.

Причины повышения активности сульфидных катализаторов при введении переходных металлов в Al₂O₃ хорошо изучены, например, для Ga [1]: модифицирование носителя добавками 0.6–1.2 мас. % Ga увеличивает активность NiMo/Al₂O₃-катализаторов в реакциях ГДС ДБТ и 4,6-диметилдибензотиофена. Этот эффект вызван тем, что галлий находится в тетраэдрической координации на поверхности оксида алюминия, уменьшая образование NiAl₂O₄, соединений Mo и Al, и повышая степень образования фазы “NiMoS” при сульфидировании [8]. В большинстве же случаев причина повышения активности при введении добавок не установлена.

NiMoW/Al₂O₃-катализаторы, которые хорошо зарекомендовали себя в процессах гидрооблагораживания масляного сырья (рафината селективной очистки, депарафинированного масла) [9], отличаются высокой гидрирующей, но недостаточной ГДС-активностью. Показано, что введение 0.2–0.4% ZnO в NiMo/Al₂O₃-катализатор,

приготовленный методом соэкструзии с применением парамолибдата аммония [10], приводит к повышению его ГДС-активности; публикация относится к катализаторам для гидроочистки дизельного топлива. В работе *Linares* [5] сообщается, что добавление небольшого количества Zn приводит к увеличению ГДС-активности, *Strohmeier* и соавт. [11] также отмечают увеличение ГДС-активности при введении цинка в количестве до 20%. Таким образом, количество Zn, оптимальное для повышения ГДС-активности, точно не определено. Также не найдены и данные о влиянии способа введения Zn в катализаторы гидроочистки на их активность. Кроме того, не исследовано влияние введения Zn в триметаллические NiMoW/Al₂O₃-катализаторы гидроочистки на их ГДС-активность.

В связи с этим, актуальным является выявление оптимального способа введения цинка и определение оптимальных количеств этой добавки в NiMoW/Al₂O₃-катализаторы для повышения ГДС-активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов. В качестве носителя для катализаторов использовали оксид алюминия γ-Al₂O₃, приготовленный из порошка AlOOH фирмы “*Sasol*” марки TH-60. Порошок AlOOH смешивали с водой, подкисленной HNO₃; пепти-

зированный гидроксид формовали экструзией, сушили по 2 ч при 80, 100 и 120°C и прокаливали 2 ч при 550°C. Полученный носитель имел следующие текстурные характеристики: $S_{\text{ВЕТ}} = 205 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0.682 \text{ см}^3/\text{г}$, $R_{\text{эф}} = 48 \text{ \AA}$. Пористую структуру носителя определяли по адсорбции азота при температуре 77 К на порозиметре Quantochrome Autosorb-1. Удельную поверхность рассчитывали методом БЭТ при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Общий объем пор и распределение пор по радиусам определяли по адсорбционной кривой с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда (ВНН) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.99$.

С использованием синтезированного носителя была приготовлена серия образцов катализаторов. Часть из них была модифицирована ZnO в количестве 0.5, 1.0 и 3.0 мас. % ZnO; в качестве соединения-модификатора использовали $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). Соединениями-модификаторами Mo и W служили гетерополиокислоты (ГПК): 12-молибдофосфорная $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и 12-вольфрамфосфорная $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) кислоты, Ni – карбонат никеля (ч.д.а.). Комплексообразователь – лимонная кислота (ЛК). Синтез образцов проводили по влагоемкости с использованием совместного водного раствора соединений Ni, Mo и W. Сушку приготовленных катализаторов проводили при 60, 80, 110°C в течение 2 ч при каждой температуре.

Определение физико-химических характеристик катализаторов. Для носителей Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ записаны ИК-спектры диффузного отражения. Спектры регистрировали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием EQUINOX 55/S (Bruker). Полученные спектры из единиц отражения пересчитывали в единицы Кубелки–Мунка (Kubelka–Munk Units). После этого рассчитывали разностные спектры путем вычитания фоновых спектров (до адсорбции) из спектров образца после адсорбции CO. Разностные спектры отражают только спектр адсорбированного CO.

Определение содержания Mo, W, Ni и Zn в катализаторах проводили рентгено-флюоресцентным методом. Калибровку по элементам проводили по сертифицированным образцам. Полученные в оксидной форме катализаторы перед проведением каталитических испытаний подвергали сульфидированию с целью перевода оксидов активных металлов в сульфидную форму (см. ниже). Активность сульфидированных образцов изучали на микропроточной установке.

Для характеристики сульфидированных катализаторов использовали метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (JEM-100CX, JEM-2010).

Определение активности катализаторов. Каталитические свойства катализаторов исследовали в реакциях ГДС ДБТ на микропроточной установке под давлением водорода $3.00 \pm 0.04 \text{ МПа}$ при объемном расходе модельной смеси $10.0 \pm 0.2 \text{ см}^3/\text{ч}$, расходе водорода – $40 \text{ см}^3/\text{мин}$ при температуре $250 \pm 1^\circ\text{C}$. В реактор загружали катализатор в количестве $0.300 \pm 0.005 \text{ г}$, размер частиц 0.50–0.25 мм. Газофазное сульфидирование катализаторов проводили непосредственно в реакторе гидрогенизационной проточной установки: катализатор предварительно пропитывали сульфидирующим агентом – диметилдисульфидом (содержание серы 60 мас. %), взятым в мольном отношении $S/(2\text{Mo(W)} + \text{Ni}) = 1$, нагревали в токе смеси ~70 об. % H_2S с H_2 (расход смеси – 5 л/ч) 2 ч до температуры 400°C с выдержкой при этой температуре в течение 2 ч [12].

Наиболее часто в лабораторных условиях при исследовании активности катализаторов гидроочистки нефтяных фракций в качестве модельного соединения используется ДБТ [13, 14]. Наша модельная смесь состояла из ДБТ (х.ч.) и изооктана (х.ч.). Концентрация ДБТ была постоянна и равнялась в расчете на серу 1500 wppm. Определение каталитической активности проводили дважды. Относительная погрешность параллельных определений конверсии ДБТ $\pm 0.8\%$. Отобранные пробы катализаторов анализировали методом ГЖХ на хроматографе Кристалл-5000. Разделение продуктов проводили на кварцевой капиллярной хроматографической колонке ZB-1, длиной 30 м. Для записи и обработки хроматограмм применяли программное обеспечение UniChrom. Идентификацию продуктов реакционных смесей предварительно проводили ГХ-МС на масс-спектрометре “Finnigan Trace DSQ” (колонка Thermo TS-1MS, длина 30 м). Калибровку хроматографа осуществляли методом внутреннего стандарта по исходным соединениям.

Продукты реакции гидрогенолиза ДБТ: бифенил, циклогексилбензол, бициклогексил, тетрагидродибензотиофен. Активность катализаторов оценивали по значениям конверсии ДБТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были синтезированы 3 серии NiMoW/ Al_2O_3 -катализаторов с целью определения влияния способа синтеза, в первую очередь, последовательности введения компонентов, на их активность (таблица). Так, образцы № 2–4 готовили пропиткой Al_2O_3 водным раствором $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сушкой при 120°C и прокаливанием в течение 1 ч при 500°C. Модифицированный носитель ZnO– Al_2O_3 пропитывали совместным раствором соединений Ni, Mo и W и сушили. Носитель для катализаторов № 5–7 пропитывали водным раствором соединений Ni,

Характеристика синтезированных катализаторов

№ кат.	Обозначение катализатора	Содержание, мас. %				Способ синтеза катализатора
		NiO	MoO ₃	WO ₃	ZnO	
1	NiMoW/Al ₂ O ₃	5.9	13.7	6.0	–	1. Пропитка γ -Al ₂ O ₃ раствором, содержащим Ni(NO ₃) ₂ , H ₃ [P(MoO ₃) ₁₂], H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]
2	NiMoW/ZnO–Al ₂ O ₃	5.1	14.1	6.0	0.5	1. Пропитка γ -Al ₂ O ₃ раствором (CH ₃ COO) ₂ Zn, сушка, прокаливание. 2. Пропитка Al ₂ O ₃ ZnO раствором, содержащим Ni(NO ₃) ₂ , H ₃ [P(MoO ₃) ₁₂], H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀].
3		5.0	13.4	6.0	1.0	
4		5.4	13.3	6.0	3.0	
5	Zn/NiMoW/Al ₂ O ₃	5.1	13.6	6.0	0.5	1. Пропитка γ -Al ₂ O ₃ раствором, содержащим Ni(NO ₃) ₂ , H ₃ [P(MoO ₃) ₁₂], H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀], сушка. 2. Пропитка NiMoW/Al ₂ O ₃ раствором (CH ₃ COO) ₂ Zn, сушка
6		5.8	13.9	6.0	1.0	
7		5.7	13.8	6.0	3.0	
8	NiMoWZn/Al ₂ O ₃	5.7	13.7	6.0	0.4	1. Пропитка γ -Al ₂ O ₃ раствором, содержащим Ni(NO ₃) ₂ , H ₃ [P(MoO ₃) ₁₂], H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀], (CH ₃ COO) ₂ Zn, сушка
9		5.3	14.2	6.0	0.8	
10		5.8	14.6	6.0	2.4	

Mo и W, подвергали сушке, а затем пропитывали водным раствором (CH₃COO)₂Zn · 2H₂O. Образцы № 8–10 были синтезированы пропиткой из совместного раствора соединений Ni, Mo и W и (CH₃COO)₂Zn · 2H₂O. В качестве образца сравнения был получен NiMoW/Al₂O₃-катализатор, не имеющий в своем составе цинка (образец № 1). Все катализаторы содержали приблизительно одинаковые количества MoO₃ – 13.3–14.0 мас. %, NiO – 5.0–5.9 мас. %, WO₃ – 6.0 мас. %.

Результаты, полученные нами при исследовании каталитической активности образцов в присутствии ДБТ, представлены на рис. 1. Можно видеть, что зависимость конверсии ДБТ от содержания модификатора в катализаторе носит экстремальный характер при всех способах введения Zn. Модифи-

цирование Al₂O₃ добавкой ZnO в количестве 0.5 мас. % (образец № 2) увеличивает конверсию ДБТ с 38.1 до 53.3%. Образец № 3 (1.0 мас. % ZnO) также показывает более высокую активность, чем образец сравнения (конверсия ДБТ = 51%). Дальнейшее же увеличение содержания ZnO от 1.0 до 3.0 мас. % ведет к резкому снижению конверсии дибензтиофена от 51 до 28%. Таким образом, избыток ZnO приводит к падению активности катализатора.

Повышение ГДС-активности при модифицировании носителя добавкой Zn в литературе [5, 11] связывают с формированием шпинелей типа ZnAl₂O₄, которые снижают образование шпинелей Co(Ni)Al₂O₄. При этом большее количество атомов промотора декорирует слои MoS₂, образуя большее количество активной сульфидной фазы Co(Ni)MoS. Это объяснение представляется логичным, однако в нашем случае при приготовлении совместного пропиточного раствора соединений Mo, W, Ni был использован комплексообразователь – лимонная кислота (ЛК), по методике [15]. Известно, что при использовании комплексообразователя в составе пропиточного раствора на стадии пропитки носителя [16, 17] не образуется связь промотора с носителем и, как следствие, увеличиваются боковые размеры кристаллитов (стопок) MoS₂ [18]. В нашем случае в растворе образовывался комплекс ЛК и Ni²⁺, и прокаливание готового катализатора не проводилось, вследствие чего разложение комплекса и образование NiAl₂O₄ было исключено.

На рис. 2 приведены ИК-спектры диффузного отражения CO, адсорбированного на Al₂O₃ и Al₂O₃ + ZnO. Все спектры имеют три максимума, соответствующие различным формам адсорбции CO на льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ) [19].

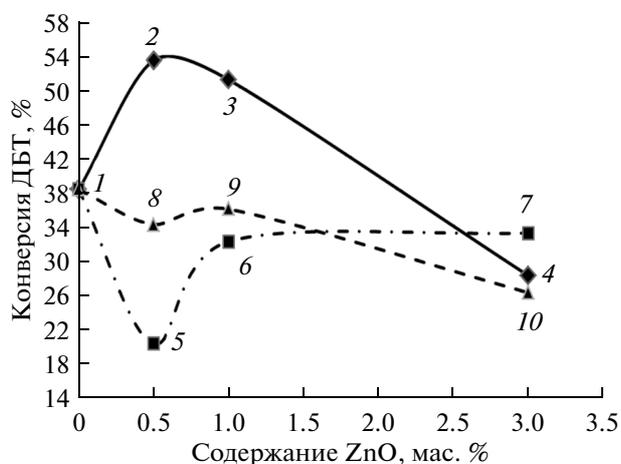


Рис. 1. Зависимость конверсии ДБТ от содержания Zn в катализаторах (цифры на кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1).

Полосы поглощения в области 2200 см^{-1} соответствуют сильным ЛКЦ.

Характер спектров идентичен, за исключением области меньше 2060 см^{-1} , где для $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\%$ ZnO появляются дополнительные полосы. При введении 0.5% ZnO количество сильных ЛКЦ не снижается (полоса 2200 см^{-1}), но увеличивается количество средних по силе ЛКЦ (полосы 2140 см^{-1}), появляется полосы поглощения в области $2066\text{--}1190\text{ см}^{-1}$, что может свидетельствовать появлении слабых ЛКЦ. При увеличении количества ZnO на поверхности Al_2O_3 до 1.0% снижается количество как сильных, так и средних кислотных центров. При пропитке Al_2O_3 водными растворами из ЛКЦ формируются ОН-группы. ГПК Мо и W хемосорбируются на ОН-группах на поверхности Al_2O_3 . Таким образом, нанесение ZnO на Al_2O_3 приводит к изменению количества ОН- групп на его поверхности, и, следовательно, к изменению силы связи ГПК Мо и W с Al_2O_3 . Это, в свою очередь, должно привести к изменению характеристик фазы, получаемой после сульфидирования, в частности, ее морфологии.

Для катализаторов, подвергнутых газофазному сульфидированию, методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) были получены изображения сульфидной фазы. На рис. 3 представлены ПЭМ ВР изображения сульфидированных катализаторов, полученных из оксидных образцов 1–4. Как видно, активная фаза всех катализаторов состоит из монослоев и мультислойных упаковок, характерных для сульфидных катализаторов на основе Mo(W)S_2 .

На основании электронно-микроскопических изображений были рассчитаны основные геометрические характеристики активной фазы [20]. Для расчета средней длины слоев сульфидной фазы (L) и числа упаковок (N) были взяты 10 микрофотографий каждого катализатора и измерены длины более 400 слоев сульфидной фазы на поверхности каждого из них. На рис. 4 приведено распределение сульфидных частиц по их длине и количеству слоев в многослойных ассоциатах. Морфология активной фазы, а именно средняя длина слоев активной фазы и среднее количество слоев Mo(W)S_2 в упаковках, может оказывать существенное влияние на каталитическое поведение катализаторов гидрообессеривания.

Расчет по ПЭМ ВР изображениям образца сравнения $\text{NiMoW/Al}_2\text{O}_3$ показал, что средняя длина частиц активных компонентов составляет 4.1 нм . 68% в виде одинарных слоев, 19% двух-, 13% трех-, четырех- и пятислойных конгломератов. Среднее число слоев в многослойных ассоциатах для образца сравнения – 1.5 . Для $\text{NiMoW/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов, модифицированных 0.5 и 1% ZnO, наблюдается увеличение средней длины частиц ак-

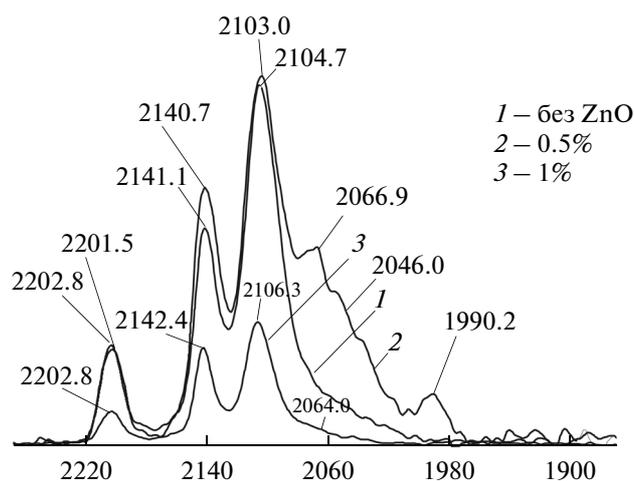


Рис. 2. ИК-спектры диффузного отражения CO, адсорбированного на Al_2O_3 , и на Al_2O_3 , модифицированном различными количествами ZnO: 1 – Al_2O_3 ; 2 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\%$ ZnO; 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.0\%$ ZnO.

тивных компонентов до 4.6 и 4.3 нм , среднего числа слоев в многослойных ассоциатах до 1.9 и 1.7 , соответственно. Причем, для этих образцов происходит увеличение среднего числа двойных ассоциатов на 9.3% (для катализатора с 0.5% ZnO) и 15.4% (для катализатора с 1.0% ZnO); происходит также увеличение числа ассоциатов, содержащих три и более слоев MoS_2 . Увеличение количества ZnO до 3.0% снижает среднюю длину частиц активных компонентов до 3.4 нм , среднее число слоев до 1.1 , при этом около 90% частиц активной фазы приходится на монослойные ассоциаты. Полученные результаты показывают, что модифицирование поверхности Al_2O_3 оксидом цинка ZnO изменяет морфологию сульфидной фазы $\text{NiMoW(S)/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. Увеличение средней длины слоев и числа слоев в многослойных ассоциатах свидетельствует о снижении прочности связи MoO_3 , а после сульфидирования MoS_2 – с Al_2O_3 .

Подобное действие при нанесении на Al_2O_3 оказывают и другие модификаторы, в частности, Ga [8, 21] и Ca [22]. Показано, что использование Ga_2O_3 в качестве модификатора приводит к снижению образования шпинелей Ni(Co) , уменьшает число связей MoS_2 с носителем. Введение CaO [22] также позволяет снизить прочность связи MoO_3 с носителем и предотвратить образование $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Катализаторы, приготовленные на $\text{GaO-Al}_2\text{O}_3$ либо $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ в качестве носителя, проявили более высокую активность в реакциях ГДС.

Характеристики сульфидной фазы (количество слоев в упаковке и средняя длина слоев) зависят от содержания ZnO в катализаторе (рис. 4) и коррелируют с активностью катализаторов. Конверсия ДБТ увеличивается с увеличением числа слоев

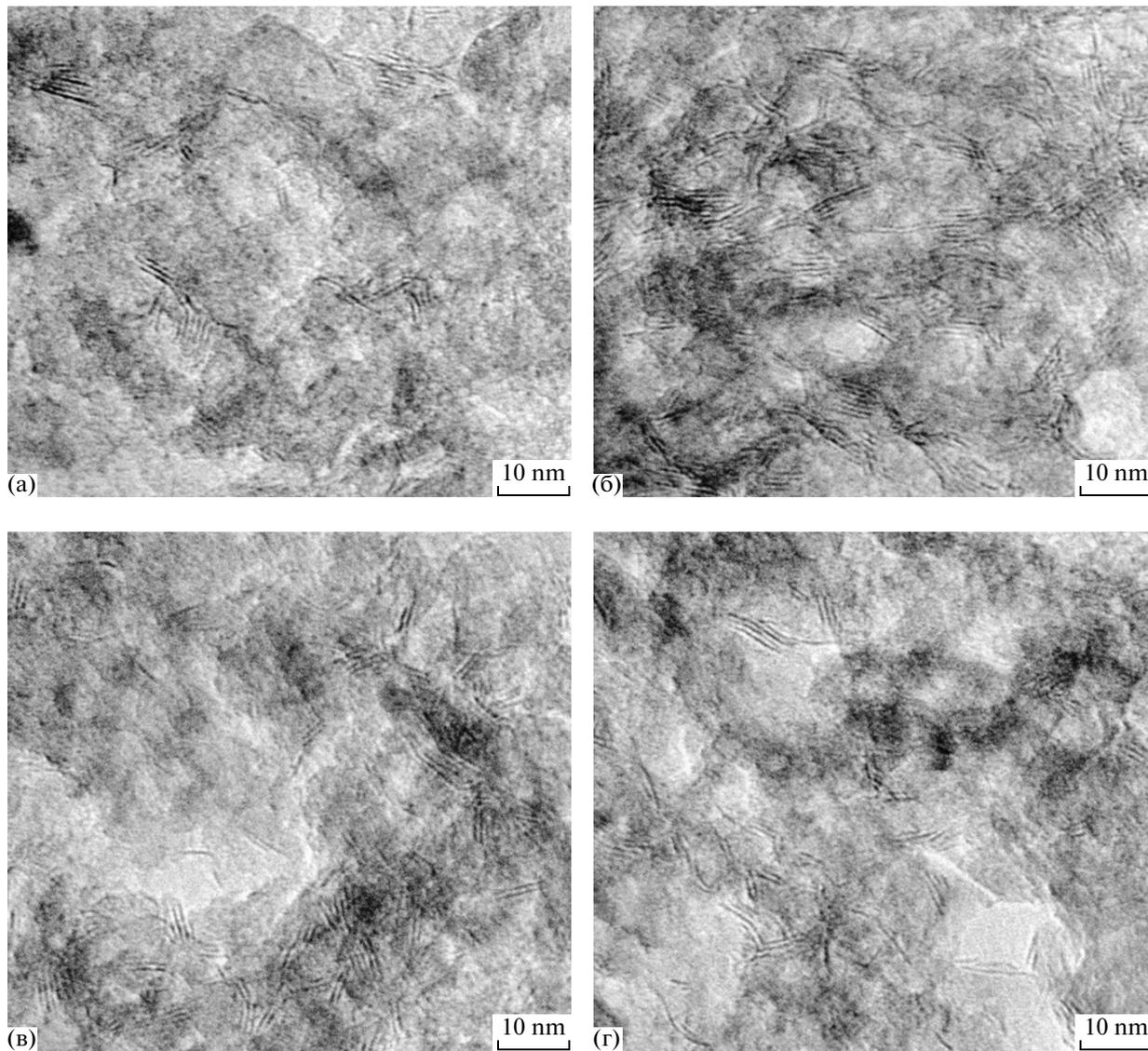


Рис. 3. ПЭМ ВР изображения сульфидных катализаторов: (а) – без добавки цинка, (б) – 0.5 % ZnO; (в) – 1.0% ZnO; (г) – 3.0 % ZnO.

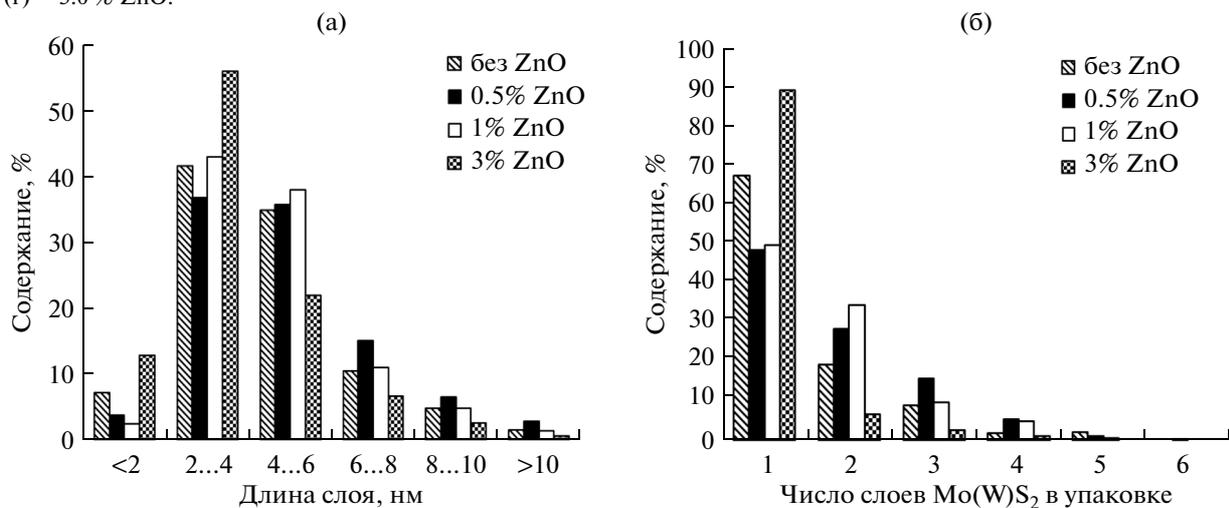


Рис. 4. Распределение сульфидных частиц по их длине (а) и по количеству слоев в многослойных ассоциатах (б).

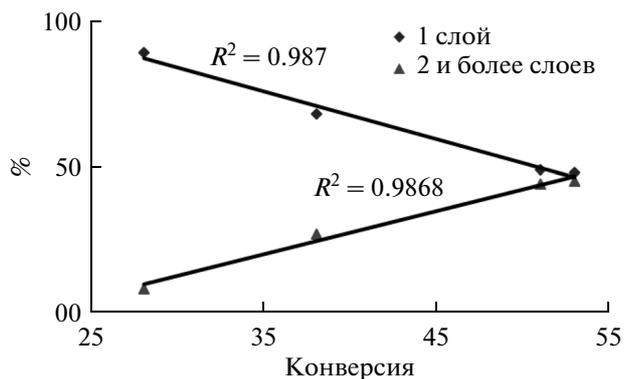


Рис. 5. Зависимость конверсии ДБТ от количества слоев в упаковке сульфидных частиц.

дисульфида в упаковке, соответственно, увеличение количества монослойных частиц приводит к уменьшению каталитической активности (рис. 5). Количество слоев, имеющих длину менее 4 нм, коррелирует с низкой активностью в ГДС ДБТ, в то время как высокая активность связана с большим количеством слоев длиной более 4 нм (рис. 6). Это справедливо для серии катализаторов, содержащих различное количество ZnO в носителе и образца сравнения.

Пропитка высушенных NiMoW/Al₂O₃-катализаторов водным раствором (CH₃COO)₂Zn, с последующими сушкой (табл. 1, образцы 5–7) и сульфидированием, снижает конверсию ДБТ до 20–33% (рис. 1). Максимальное снижение конверсии наблюдается для катализатора 5, содержащего 0.5% ZnO. По сравнению с катализатором, не содержащим ZnO, конверсия снижается почти вдвое (с 38 до 20%); по сравнению с образцом 2, приготовленном на носителе, модифицированном оксидом цинка, наблюдается снижение активности с 54 до 20%. Образцы 6 и 7, содержащие 1 и 3% ZnO, демонстрируют почти одинаковое умеренное снижение активности с 38 до 32 и 34%.

Замещение Ni²⁺ на другой ион (в данном случае Zn²⁺) в составе сульфидной фазы могло послужить причиной резкого снижения активности. В работе [23] показано, что нанесение Sn на сформированную сульфидную фазу приводит к связыванию его с фазой и снижению активности катализатора. Аналогичный механизм снижения активности может наблюдаться в случае других переходных металлов, в частности, Zn. Введение цинка из совместного пропиточного раствора активных компонентов (образцы 8–10, табл. 1, рис. 1) снижает конверсию ДБТ при любых количествах цинка. Возможная причина — уменьшение образования фазы “NiMo(W)S” из-за конкуренции Ni²⁺ и Zn²⁺, при этом фаза “ZnMo(W)S” имеет более низкую активность [24].

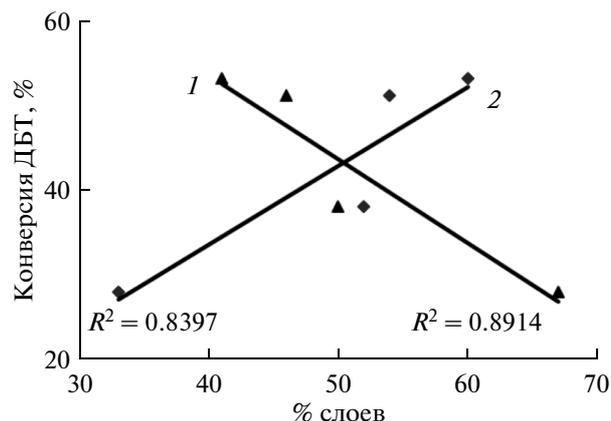


Рис. 6. Зависимость конверсии ДБТ от % слоев Mo(W)S₂ определенной длины в составе активной фазы: 1 — меньше 4 нм; 2 — больше 4 нм.

Таким образом, модифицирование Al₂O₃ оксидом цинка в количестве 0.5–1.0 мас. % с последующим нанесением активных компонентов повышает активность катализаторов NiMoW/Al₂O₃ в реакции гидрогенолиза ДБТ с 38 до 54%. Введение 0.5 мас. % ZnO приводит к повышению концентрации средних и слабых льюисовских кислотных центров.

Для NiMoW/ZnO-Al₂O₃-катализаторов, модифицированных 0.5 и 1.0% ZnO, наблюдается увеличение средней длины частиц активных компонентов и среднего числа слоев в многослойных ассоциатах. Между числом многослойных ассоциатов и активностью катализатора в ГДС ДБТ наблюдается линейная симбатная корреляция.

Слишком высокая дисперсность частиц сульфидной фазы не способствует активности при гидрогенолизе ДБТ.

Пропитка высушенных NiMoW/Al₂O₃ катализаторов водным раствором (CH₃COO)₂Zn, с последующими сушкой и сульфидированием снижает конверсию ДБТ, причем максимальное снижение конверсии наблюдается для катализатора, содержащего 0.5 мас. % ZnO. Введение цинка из совместного пропиточного раствора активных компонентов снижает конверсию ДБТ при любых его количествах.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы” (соглашение № 14.577.21.0140 от 28.11.2014, уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок (проекта) — RFMEFI57714X0140) в организации-исполнителя ФГБОУ ВПО “Самарский государственный технический университет” и организациях-соисполнителях: ООО “Системы для микроскопии и анализа” (договор №221/14-П от

08.12.2014), ООО “МАУРИС” (договор № 4 от 08.12.2014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Altamirano E., de los Reyes J. A., Murrieta F., Vrinat M.* // J. Catal. 2005. V. 235. P. 403.
2. *Томина Н.Н., Логинова А.Н., Шарихина М.А.* // Нефтехимия. АН СССР. Т. 29. 1989. № 1. С. 25.
3. *Ramirez J., Cedeno L., Busca G.* // J. Catal. 1999. V. 184. P. 59.
4. *Gaborit V., Allali N., Geantet C., Breysse M., Vrinat M., Danot M.* // Catal. Tod. 2000. V. 57. P. 267.
5. *Linares C.F., Fernandez M.* // Catal. Lett. 2008. V. 126. P. 341.
6. *De Beer V.H.J., Van Sint Fiet T.H.M., Van Der Steen G.H.A.M., Zwaga A.C., Schuit G.C.A.* // J. Catal. 1974. V. 35. P. 297.
7. *Jacono M.L., Schiavello M.* // Science and Catalysis. 1976. V. 1. P. 473.
8. *Altamirano E., de los Reyes J.A., Murrieta F., Vrinat M.* // Catal. Tod. 2008. V. 133. P. 292.
9. *Логинова А.Н., Томина Н.Н., Шарихина М.А., Власов В.Г., Вязков В.А., Левин О.В., Шафранский Е.Л., Олтырев А.Г., Голубев А.Б.* Патент РФ № 2147255, 2000.
10. *Логинова А.Н., Томина Н.Н., Шарихина М.А., Власов В.Г., Голубев А.Б., Левин О.В., Вязков В.А., Шафранский Е.Л., Олтырев А.Г., Китова М.В., Попова О.А., Луканов А.А.* Патент РФ № 2159672, 2000.
11. *Strohmeier B.R., Hercules D.M.* // J. Catal. 1984. V. 86. P. 266.
12. *Tomina N.N., Maximov N.M., Nikul'shin P.A., Konov-alov V.V., Pimerzin A.A.* 5th International symposium on the molecular aspects of catalysis by sulphides. Copenhagen. 2010. P. 267.
13. *Wang H., Prins R.* // J. Catal. 2008. V. 258. P. 153.
14. *Wen J., Han X., Lin H., Zheng Y., Chu W.* // Chem. Eng. J. 2010. V. 164. P. 29.
15. *Klimov O.V., Pashigreva A.V., Bukhtiyarova G.A., Budukva S.V., Fedotov M.A., Kochubey D.I., Chesalov Yu.A., Zaikovskii V.I., Noskov A.S.* // Catal. Today. 2010. V. 150. P. 196.
16. *Coulier L., de Beer V.H.J., van Veen J.A.R., Niemants-verdriet J.W.* // J. Catal. 2001. V. 197. P. 26.
17. *Kishan G., Coulier L., de Beer V.H.J., van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W.* // J. Catal. 2000. V. 196. P. 180.
18. *Okamoto Y., I. Shin-ya, Kawano M., Satoh M., Kubota T.* // J. Catal. 2003. V. 217. P. 12.
19. *Davidov A.* Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces. Willey. 2003. 668 p.
20. *Li M., Li H., Jiang F., Chu Y., Nie H.* // Catal. Today. 2010. V. 149. P. 35.
21. *de Leon J.N.D., Picquart M., Villarroel M., Vrinat M., Llambias F.J.G., Murrieta F., de los Reyes J.A.* // J. Mol. Catal. 2010. V. 323. P. 1.
22. *Andonova S., Vladov Ch., Pawelec B., Shtereva I., Tyuliev G., Damyanova S., Petrov L.* // Appl. Catal. 2007. V. 328. P. 201.
23. *Choi J.-S., Maugé F., Pichon Ch., Olivier-Fourcade J., Jumas J.-C., Petit-Clair C., Uzio D.* // Appl. Catal. 2004. V. 267. P. 203.
24. *Nikulshin P.A., Tomina N.N., Pimerzin A.A., Stakheev A.Yu., Mashkovsky I.S., Kogan V.M.* // Appl. Catal. A. 2011. V. 393. P. 146.