

УДК 665.642.3

ОПТИМИЗАЦИЯ СОВМЕСТНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ДИСТИЛЛЯТА И БИООКСИГЕНАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТА ZSM-5 С ПОМОЩЬЮ ДВУХФАКТОРНОГО РЕГРЕССИОННОГО АНАЛИЗА

© 2019 г. Т. А. Паланкоев¹, *, К. И. Дементьев¹, С. Н. Хаджиев¹

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

*E-mail: tpalankoev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 10.03.2019 г.

После доработки 13.03.2019 г.

Принята к публикации 14.03.2019 г.

Изучены закономерности каталитической конверсии ацетона и глицерина в смеси с гидроочищенным вакуумным дистиллятом в присутствии цеолитных катализаторов, содержащих Y и ZSM-5. Показано, что в присутствии цеолита Y наибольший общий выход олефинов C₂–C₄ (24.1%) достигается в случае превращения нефтяного сырья с добавкой богатой ацетоном. Введение каталитической добавки на основе ZSM-5 позволяет значительно увеличить выход легких олефинов при крекинге сырья с добавкой богатой глицерином. Обнаружен синергетический эффект при превращении смеси ацетона и глицерина в этих условиях, проявляющийся в снижении выхода олефинов C₂–C₄ и увеличении выхода продуктов бензиновой фракции. Обнаружено существенное влияние кислородсодержащих сырьевых добавок на интенсивность протекания реакций переноса водорода, катализируемых комбинацией цеолитов Y и ZSM-5.

Ключевые слова: каталитический крекинг, цеолитсодержащие катализаторы, ацетон, глицерин.

DOI: 10.1134/S0028242119040117

Бурное развитие производства топлив из возобновляемого сырья приводит к возникновению проблемы переработки отходов, содержащих кислородсодержащие соединения – глицерин, ацетон и др. Проблема утилизации отходов является актуальной в силу количества получаемых побочных продуктов: на каждую тонну произведенного биодизельного топлива накапливается 100 кг технического глицерина, а на каждую тонну биобутанола (перспективной замены биоэтанола) – до 500 кг технического ацетона. Соответственно, только в США ежегодно генерируется 6.3 млн т глицеринсодержащих отходов [1]. Процесс очистки таких отходов экономически не оправдан [2]. Одним из способов переработки, к примеру, технического глицерина может быть сжигание в метане с выработкой электроэнергии [3], но и этот подход характеризуется низкой эффективностью, поскольку теплота сгорания кислородсодержащих соединений относительно невелика.

Помимо производства биотоплив перспективным направлением использования возобновляемого сырья является переработка лигноцеллюлозной биомассы, которая на сегодняшний день является единственной потенциальной заменой

полезных ископаемых в качестве источника углеводородов (УВ). В качестве процесса подготовки биомассы наиболее распространен быстрый пиролиз, который является наиболее эффективным способом ожигения биомассы с высоким выходом жидких продуктов (до 70–80%) и часто рассматривается как первый этап технологии превращения биомассы в моторные топлива и сырье для нефтехимии [4]. Получаемый в результате продукт (бионефть) представляет собой многокомпонентную смесь соединений различных классов: альдегидов и кетонов, кислот, спиртов, эфиров, фенолов, гваяколов, сахаров и пр. Особенности состава и физико-химических свойств бионефти делают ее дальнейшее использование затруднительным, в связи с чем необходима разработка методов эффективной переработки кислородсодержащих фракций в моторные топлива и сырье для нефтехимии [5].

Наиболее выгодным путем переработки подобных фракций представляется каталитическое превращение в более ценные продукты. Так, возможен синтез ацетальдегида, акролеина или формальдегида из глицерина в присутствии цеолитов Y и ZSM-5 [6, 7]; возможно также получение легких олефинов [8]. Известны способы превраще-

Таблица 1. Характеристики гидроочищенного вакуумного дистиллята

Фракционный состав по ASTM D2887	
доля отгона, мас. %	температура выкипания, °С
НК	214.1
10	327.9
30	378.2
50	412.9
70	444.1
90	485.6
КК	535.0
Групповой состав, мас. %:	
– парафино-нафтеновые УВ	57.9
– ароматические УВ, в т.ч.	39.8
моноциклические	20.5
бициклические	8.5
полициклические	10.8
– смолы	2.3

ния ацетона в ароматические УВ в присутствии катализатора на основе цеолита ZSM-5 [9], а также в олефины C₂–C₄ в присутствии цеолита BEA [10]. Тем не менее, в условиях кислотного катализа кислородсодержащие соединения активно участвуют в реакциях конденсации, что существенно ограничивает селективность по УВ, а также приводит интенсивному коксообразованию и потерям углерода в виде оксидов (вплоть до 60 мас. %). Применение более сложных многостадийных процессов превращения кислородсодержащих веществ также не позволяет добиться высокой селективности по желаемым продуктам [11].

В последнее время большой интерес вызывает превращение биооксигенатов совместно с нефтяными фракциями в процессе каталитического крекинга [5]. Так как цеолитные катализаторы эффективно катализируют реакции межмолекулярного переноса водорода, оксигенаты активно участвуют в этих реакциях в роли акцептора водорода с образованием УВ и воды. Таким способом возможно превращение бионефти и отходов биопроизводства в моторные топлива и сырье для нефтехимии без использования дорогостоящего гидрооблагораживания. На примере модельных

соединений (глицерин [12], уксусная кислота, фенол, сложные эфиры [13]) показано существенное повышение селективности по УВ в расчете на углерод при конверсии в среде нефтяных фракций на цеолитах типа фожазитов [14, 15].

Достигнутая селективность по пропилену при превращении ацетона в среде вакуумного дистиллята составляет 60%, глицерина – порядка 20% [15]. Учитывая высокую востребованность легких олефинов в качестве нефтехимического сырья, представляется актуальным повышение выхода легких олефинов в процессе конверсии биооксигенатов. В промышленной практике каталитического крекинга для этого используют добавку к катализатору на основе цеолита ZSM-5, способствующую дополнительному крекингу алифатических УВ [16]. Вместе с тем, присутствие в сырье крекинга биооксигенатов, очевидно, будет оказывать влияние на показатели работы каталитической добавки.

Цель настоящей работы – исследование закономерностей совместного крекинга вакуумного дистиллята и модельных кислородсодержащих соединений в присутствии композитного катализатора, содержащего цеолиты Y и ZSM-5, а также возникающих при этом синергетических эффектов; оптимизация состава катализатора для получения максимального выхода олефинов; изучение состава продуктов крекинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве кислородсодержащих соединений, моделирующих биооксигенаты, использовали ацетон (ЧДА, ГОСТ 2603-79) и глицерин (ЧДА, ГОСТ 6259-75). Общее содержание оксигенатов в сырье крекинга во всех экспериментах составляло 5%; варьировался состав добавки. Выбор концентрации добавки был обусловлен ранее полученными экспериментальными данными [15]. В качестве нефтяной фракции использовался гидроочищенный вакуумный дистиллят (ГОВГ), полученный из смеси Западно-Сибирских нефтей (ПАО “Газпромнефть-МНПЗ”). Плотность сырья – 885 кг/м³, содержание серы – 600 ppmw. Фракционный и групповой состав вакуумного дистиллята представлен в табл. 1.

В качестве основы катализатора использовали микросферический катализатор крекинга на основе цеолита Y в равновесной форме (компания BASF). В качестве добавки к катализатору выбрана промышленная добавка MaximumOlefinsAdditive (MOA, компания BASF), представляющая собой цеолит ZSM-5 в декатионированной форме на алюмооксидной матрице. Физико-химические свойства катализаторов приведены в табл. 2, 3.

Эксперименты по каталитическому крекингу вакуумного дистиллята с добавкой кислородсодер-

жащих соединений проводили на лабораторной установке ShortContactTimeMAT (SCT-MAT), схема и подробное описание которой приведено в [17]. Условия экспериментов: температура – 560°C, соотношение катализатор: сырье – 3.8–4.0.

Для проведения экспериментов составляли центральный рототабельный композиционный план. В качестве независимых факторов были выбраны содержание МОА в катализаторе, варьируемое от 0 до 20% (здесь и далее мас. %), и состав добавки оксигенатов. Добавка представляла собой бинарные смеси ацетона и глицерина; причем был покрыт весь диапазон соотношений ацетон : глицерин – от 0 : 100 до 100 : 0. Зависимость выхода продуктов крекинга от независимых факторов аппроксимировали уравнением регрессии второго порядка вида (1):

$$\begin{aligned} \text{Выход, \%} = & A + BX + \\ & + CX^2 + DY + EY^2 + FXY, \end{aligned} \quad (1)$$

где выход, % – выход одного из продуктов крекинга, X и Y варьируемые независимые факторы, A, B, C, D, E, F – коэффициенты регрессии. Полученные результаты были статистически обработаны в программном пакете STATISTICA, в результате чего были получены эмпирические зависимости ряда показателей процесса от состава сырья и катализатора. Для оценки аппроксимации использовали коэффициент детерминации R², значимость коэффициентов регрессии оценивали по p-значению.

Определив оптимальный состав кислородсодержащей добавки и катализатора, в этих условиях провели также эксперименты на пилотной установке каталитического крекинга с лифт-реактором, схема и описание работы которой приведено в [18], при следующих условиях: температура 500°C, время контакта катализатора и сырья в реакторе – 1.5–2.0 с, кратность циркуляции катализатор : сырье – 6 кг/кг, расход сырья – 500 г/ч. Конверсию в экспериментах рассчитывали как сумму выходов бензиновой фракции и газа. Анализ газообразных продуктов реакции осуществляли с помощью хроматографа Кристаллюкс-4000М с детекторами по теплопроводности на двух колонках. Насадочную колонку с молекулярным ситом СаХ (длина 3 м, диаметр 5 мм) использовали для определения неуглеводородных компонентов газа (Н₂, О₂, N₂) и метана. Капиллярную колонку HP-PLLOT/Q (Varian, длина 30 м, диаметр 0.32 мм) применяли для определения углеводородного состава газа реакции. Используемые газы-носители – аргон для насадочной колонки, гелий – для капиллярной колонки.

Анализ жидких продуктов реакции осуществляли с помощью хроматографа Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором по стандарту ASTM-2887. Для этого использовали

Таблица 2. Физико-химические свойства основы катализатора

Параметр	Значение показателя
Удельная площадь поверхности, м ² /г	175
Средний размер частиц, мкм	77
Содержание Na, мас. %	0.13
Содержание оксидов PЗЭ, мас. %	0.93

Таблица 3. Физико-химические характеристики добавки МОА

Параметр	Значение показателя
Удельная площадь поверхности, м ² /г	110
Химический состав, мас. %	
SiO ₂	70.47
Al ₂ O ₃	29.40
Na ₂ O	0.13

капиллярную колонку DB-2887 (фирма Agilent, длина 10 м, диаметр 0.53 мм, толщина пленки жидкой фазы 3 мкм). Разделение жидких продуктов на фракции (бензин – НК-200°C, легкий газойль – 200–320°C, тяжелый газойль >320°C) осуществляли на аппарате АРНС-1Э. Групповой состав бензиновых фракций определяли по данным PONA-анализа, проводимого с помощью хроматографа Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором. Используемая колонка – PetrocolDH-150 (Supelco, длина 150 м, диаметр 0.53 мм, толщина пленки жидкой фазы 1 мкм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Крекинг вакуумного дистиллята. Для установления эффекта введения добавок катализатора и сырья проведен холостой эксперимент с ГОВГ и основным катализатором крекинга, результаты которого приведены в табл. 4.

Выход олефинов. В качестве основных параметров выхода олефинов были выбраны выходы этилена, пропилена и бутиленов. Коэффициент детерминации R² для всех полученных зависимостей составил 0.93–0.99, что свидетельствует о на-

Таблица 4. Результаты конверсии нефтяного сырья (ГОВГ) на стандартном катализаторе

Продукт	Выход, %
Газ	20,8
Сухой газ, в т.ч.	1,8
– этилен	0,6
Пропан-пропиленовая фракция, в т.ч.	6,3
– пропилен	5,5
Бутан-бутиленовая фракция, в т.ч.	12,8
– бутилены	8,0
Бензин	50,6
Легкий газойль	15,9
Остаток	7,6
Кокс	5,1

личии сильной зависимости между составом катализатора, кислородсодержащей добавки и выходом олефинов. Скорректированный коэффициент детерминации также имеет высокое значение (0,87–0,97). Регрессионные остатки подчинены нормальному распределению, т.е. выполняется необходимое условие соответствия регрессионной модели и истинной зависимости. Регрессионные модели для выхода этилена, пропилена и бутиленов приведены ниже:

$$\%Э = 0,4 + 0,1836X + 0,4450Y - 0,0131Y^2, \quad (2)$$

$$\%П = 10,0 - 1,6536X + 0,3990X^2 + 0,1481Y, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \%Б = 8,7 - 0,5149X + \\ + 0,1970X^2 - 0,1356Y - 0,0298XY, \quad (4) \end{aligned}$$

где %Э, %П и %Б – выход, соответственно, этилена, пропилена и бутиленов, X – содержание ацетона в сырье (%), Y – содержание МОА в катализаторе (%). Величина факторов статистической значимости (*p*-значения) а также среднеквадратическое отклонение для каждого из коэффициентов приведена в табл. 5. Финальные регрессионные модели включают в себя лишь коэффициенты с *p*-значением менее 0,05.

Графический вид полученных зависимостей представлен на рис. 1, 2. Достигнутый выход легких олефинов практически во всем исследованном диапазоне изменения факторов существенно выше по сравнению с холостым экспериментом. Выход этилена с обогащением кислородсодержащей добавки ацетоном возрастает практически на 1%, однако увеличение содержания МОА в катализаторе с 0 до 20% приводит к гораздо более существенному повышению выхода этилена – с 0,4–1,3 до 4,0–5,0%. Наибольший выход этилена достигается при содержании добавки МОА 20% в присутствии сырьевой добавки, состоящей из чистого ацетона. Между тем, выход пропилена и бутиленов существенно зависит от обоих факторов. При увеличении содержания МОА в катализаторе выход пропилена возрастает с 10,0–11,8 до 13,0–14,7%. Выход бутиленов при этом изменяется неоднозначно: с возрастанием содержания МОА этот показатель возрастает с 8,7 до 11,4% для богатых глицерином сырьевых добавок и несколько снижается с 11,1 до 10,8% для добавок, богатых ацетоном. При варьировании состава смеси добавки к сырью и фиксированном содержании МОА выход C₃–C₄ олефинов проходит через минимум во всех случаях. Таким образом, введение каталитической добавки МОА способствует интенсификации образования легких олефинов при переработке углеводородного сырья с кислородсодержащими добавками. При этом стоит отме-

Таблица 5. Статистические данные по коэффициентам уравнений поверхности отклика выхода C₂–C₄ олефинов от варьируемых параметров

Коэфф.	Этилен		Пропилен		Бутилены	
	<i>p</i> -значение	ср. кв. откл.	<i>p</i> -значение	ср. кв. откл.	<i>p</i> -значение	ср. кв. откл.
A	<0,01	0,023	<0,01	0,344	0,00	0,0635
B	0,05	0,087	0,05	0,630	<0,01	0,1871
C	0,58	0,620	<0,01	0,094	<0,01	0,0358
D	<0,01	0,053	<0,01	0,033	<0,01	0,0233
E	0,18	0,622	0,38	0,691	0,12	0,1048
F	1,00	0,528	0,22	0,591	<0,01	0,0055
R ²	0,9455		0,9349		0,9873	
R ² корр	0,9128		0,8698		0,9746	

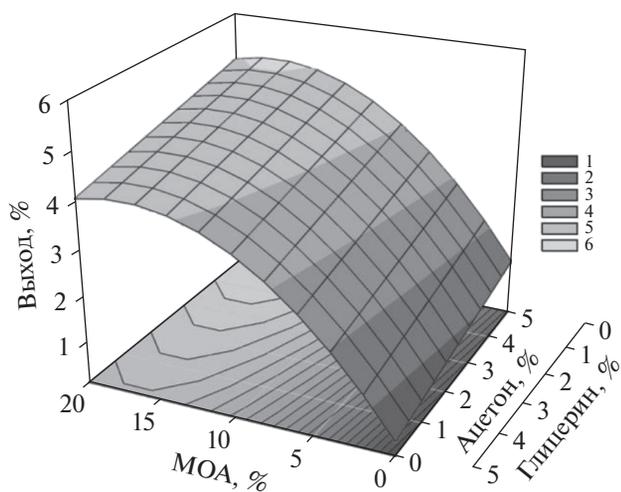


Рис. 1. Поверхность отклика зависимости выхода этилена от содержания МОА в катализаторе и содержания ацетона и глицерина в сырье.

тить, что при низких и промежуточных содержаниях МОА в катализаторе выход олефинов C_2-C_4 значительно выше при крекинге богатых ацетоном добавок к сырью, в основном, за счет более высокого выхода пропилена и бутиленов. Вероятно, более низкий выход олефинов при крекинге глицеринсодержащих добавок связан с реакциями первичных продуктов превращения глицерина образующихся в результате дегидратации (акролеин, ацетальдегид и пр.), которые затем подвергаются крекингу или вступают в реакции уплотнения, образуя кокс [19]. Согласно литературным данным [7, 8], при превращении на цеолитных катализаторах глицерина на интенсив-

ность образования олефинов влияет и сила кислотных центров катализатора. В связи с этим, введение каталитической добавки на основе цеолита ZSM-5, обладающего преимущественно КЦ высокой силы, приводит к существенному росту интенсивности образования олефинов при крекинге сырья богатого, глицерином. Наличие минимума выхода олефинов C_3-C_4 при превращении сырьевых добавок промежуточного состава может свидетельствовать об интенсивном протекании реакций конденсации промежуточных продуктов превращения кислородсодержащих соединений с образованием более тяжелых продуктов и кокса [20].

Выход бензина. Выход бензиновой фракции в зависимости от исследуемых факторов описывается уравнением:

$$\begin{aligned} \% \text{ Бенз} = & 37.3 + 5.3342X - \\ & - 1.0668X^2 - 0.4236Y. \end{aligned} \quad (5)$$

Величина факторов статистической значимости (p -значения), а также среднеквадратичное отклонение для коэффициентов приведены в табл. 6.

Увеличение содержания МОА приводит к снижению выхода бензиновой фракции с 37–44 до 29–36% в зависимости от состава добавки к сырью (рис. 3), что связано с интенсификацией его крекинга. При варьировании доли ацетона и глицерина в кислородсодержащей добавке выход бензина проходит через максимум, что может служить дополнительным косвенным подтверждением протекания упомянутых выше реакций конденсации кислородсодержащих соединений с образованием более тяжелых продуктов. Механизм такой конденсации и получаемые при этом

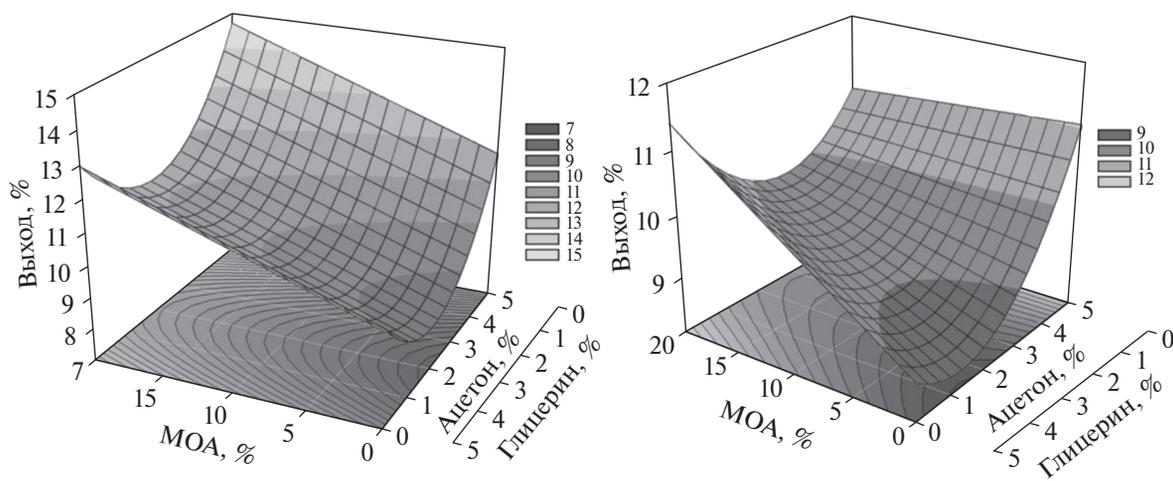


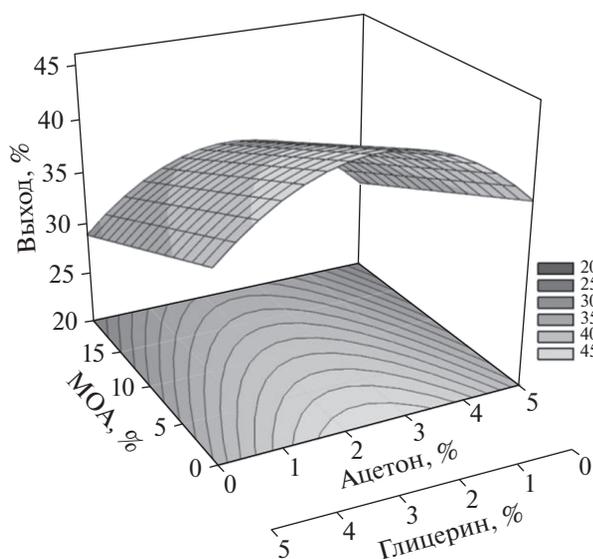
Рис. 2. Поверхности отклика зависимости выхода пропилена (слева) и бутиленов (справа) от содержания МОА в катализаторе и содержания ацетона и глицерина в сырье.

Таблица 6. Статистические данные по коэффициентам уравнений поверхности отклика выхода бензина от варьируемых параметров

Коэфф.	<i>p</i> -Значение	Ср. кв. откл.
A	<0.01	1.478
B	0.95	1.232
C	<0.01	0.282
D	<0.01	0.118
E	0.32	0.018
F	0.35	0.060
R ²	0.8965	
R ² корр	0.8620	

продукты являются предметом дальнейших исследований.

Для наработки на анализ дополнительного количества жидких продуктов на пилотной установке в условиях, приближенных к промышленным, были выбраны значения варьируемых факторов отвечающих области максимального выхода легких олефинов: содержание МОА в катализаторе 12%, содержание ацетона в сырье от 4.5% (глицерина – до 0.5%). Оптимизационным параметром при этом служил суммарный выход олефинов C₂–C₄. Выход продуктов крекинга на пилотной установке представлен в табл. 7.

**Рис. 3.** Поверхность отклика зависимости выхода бензина от содержания МОА в катализаторе и содержания ацетона и глицерина в сырье.**Таблица 7.** Выход продуктов крекинга нефтяного сырья с добавкой кислородсодержащих соединений (4.5% ацетона, 0.5% глицерина) на катализаторе с добавкой 12% МОА

Компонент	Выход, мас. % на сырье
Газ, в т.ч.	34.9
– этилен	1.5
– пропилен	9.5
– бутилены	12.3
Бензин	39.6
Легкий газойль	17.3
Остаток	8.3
Кокс	3.2
Конверсия	91.7

Прежде всего, необходимо отметить пониженный выход олефинов в эксперименте на пилотной установке по сравнению с лабораторной. Особенности материального баланса связаны с различным кинетическим и гидродинамическим режимом проведения реакции для используемых установок, что обычно для каталитического крекинга. Детальный анализ полученных жидких продуктов показал, что введение как цеолита ZSM-5 в катализатор, так и кислородсодержащей добавки в сырье, существенно влияет на групповой состав бензиновой фракции. В присутствии добавки МОА содержание изопарафино-нафтеновых и непредельных УВ снижается, соответственно, с 45.7 до 35.7 и с 23.6 до 17.7%, содержание ароматических УВ, напротив, увеличивается с 28.0 до 43.9% (табл. 8). Эти данные свидетельствуют о высокой активности комбинации цеолитов Y и ZSM-5 в катализе реакций переноса водорода, что согласуется с литературными данными [21]. В то же время, введение в сырье процесса каталитической конверсии изучаемых кислородсодержащих соединений практически нивелирует эффект интенсификации реакций H-переноса в присутствии ZSM-5. Ингибирующий эффект выражается в снижении содержания ароматических УВ в бензине с 43.9 до 31.3%. Ингибирование реакций переноса водорода при наличии кислородсодержащих соединений в реакционной среде может быть объяснено тем, что сильные КЦ, расположенные в узких порах цеолита ZSM-5, благодаря малому размеру молекул более доступны для ацетона и глицерина, нежели для тяжелых УВ сырья. Адсорбируясь на активных центрах катализатора, молекулы ацетона и глицерина выступают в

Таблица 8. Групповой состав бензиновых фракций крекинга

Добавка в сырье	—	—	4.5% ацетона, 0.5% глицерина
Добавка в катализатор	—	12% МОА	12% МОА
<i>n</i> -парафины	2.7	2.7	2.5
Изопарафино-нафтеновые УВ	45.7	35.7	43.1
Ароматические УВ, в т.ч.	28.0	43.9	31.3
— бензол	1.1	2.2	1.0
— толуол	5.0	7.3	5.0
непредельные УВ	23.6	17.7	23.1

роли ингибиторов реакций переноса водорода, препятствуя образованию ароматических углеводородов из нафтеновых.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено влияние состава смесевой добавки ацетона и глицерина к нефтяному сырью и содержания каталитической добавки на основе цеолита ZSM-5 на выход C_2-C_4 олефинов, а также бензиновой фракции продуктов крекинга. Показано, что в отсутствие МОА в катализаторе суммарный выход олефинов больше в случае богатых ацетоном сырьевых добавок, чем для богатых глицерином (24.1 против 19.1%). С увеличением содержания МОА в катализаторе наблюдается значительное возрастание выхода непредельных газообразных УВУ, причем для глицеринобогатых добавок к сырью этот эффект проявляется сильнее, в основном за счет увеличения выхода бутиленов. Обнаружен синергетический эффект при превращении смесевых сырьевых добавок промежуточного состава, проявляющийся в появлении минимума в зависимости выхода пропилена и бутиленов от состава добавки и максимума выхода бензиновой фракции. Вероятно, такой эффект обусловлен протеканием реакций конденсации самих кислородсодержащих соединений либо промежуточных продуктов их превращения. Показано, что в присутствии кислородсодержащих соединений в реакционной среде подавляются реакции переноса водорода, интенсифицируемые комбинацией цеолитов Y и ZSM-5. В результате наблюдается эффект “регулирования” группового состава бензиновой фракции добавками кислородсодержащих соединений: при введении кислородсодержащей добавки ацетона и глицерина (в пропорции 9 : 1 по массе) в количестве 5 мас. % на сырье содержание ароматических УВ в бензине снижается на 12.6%, а непредельных и изопарафино-нафтеновых возрастает на 5.4 и 7.4%, соответственно. Этот эффект позволит решить проблему применения бензиновых фракций, полученных при глубоком крекинге на цеолите ZSM-5, которые обычно непригодны к использованию в качестве компонента товарных бензинов из-за высокого содержания ароматических углеводородов.

тает на 5.4 и 7.4%, соответственно. Этот эффект позволит решить проблему применения бензиновых фракций, полученных при глубоком крекинге на цеолите ZSM-5, которые обычно непригодны к использованию в качестве компонента товарных бензинов из-за высокого содержания ароматических углеводородов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Razaviarani V., Buchanan I.D.* // *Bioresour. Technol.* 2015. V. 182. P. 8.
2. *Demirbas A.* *Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines.* New York: Springer, 2008. 208 p.
3. *O'Driscoll C.* // *Biofuels Bioproducts and Biorefining.* 2007. V. 1. № 1. P. 6.
4. *Qi Z., Jie C., Tiejun W., Ying X.* // *Energy Conversion and Management.* 2007. V. 48. P. 87.
5. *Паланкоев Т.А., Дементьев К.И., Хаджиев С.Н.* // *Нефтехимия.* 2019. Т. 59. № 3.
6. *Pathak K., Reddy K.M., Bakhshi N.N., Dalai A.K.* // *Applied Catalysis A: General.* 2010. V. 372. P. 224.
7. *Corma A., Huber G. W., Sauvinaud L., O'Connor P.* // *J. of Catalysis.* 2008. V. 257. P. 163.
8. *Zakaria Z.Y., Linnekoski J., Amin N.S.* // *Chemical Engineering J.* 2012. V. 207–208. P. 803.
9. *Viswanadham N., Saxena S.* // *Fuel.* 2013. V. 105. P. 490.
10. *Tago T., Konno H., Ikeda S., Yamazaki S., Ninomiya W., Nakasaka Y., Masuda T.* // *Catalysis Today.* 2011. V. 164. P. 158.
11. *Blass S.D., Hermann R.J., Nils E.P., Aditya B., Lanny D.S.* // *Applied Catalysis A: General.* 2014. V. 475. P. 10.
12. *Corma A., Huber G., Sauvinaud L., O'Connor P.* // *J. of Catalysis.* 2007. V. 247. P. 307.

13. *Bertero M., Puente G., Sedran U.* // *Renewable Energy*. 2013. V. 60. P. 349.
14. *Graca I., Ribeiro F., Cerqueira H.S., Lam Y.L., Almeida M.V.B.* // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. V. 90. P. 556.
15. *Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Дементьев К.И.* // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 1. С. 3 [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 1. P. 1].
16. *Degnan D., Chitnis G., Schipper P.* // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2000. V. 35–36. P. 245.
17. *Wallensteln D., Harding R.H., Witzler J., Zhao X.* // *Applied Catalysis A: General*. 1998. V. 167. P. 141.
18. *Герзелиев И.М., Дементьев К.И., Попов А.Ю., Пахманова О.А., Басханова М.Н., Сахарова И.Е., Хаджиев С.Н.* Тезисы докладов IX школы-конференции молодых ученых по нефтехимии. Звенигород. 2008.
19. *Errekato A., Ibarra A., Gutierrez A., Bilbao J., Arandes J.M., Castano P.* // *Chemical Engineering J.* 2017. V. 307. P. 955
20. *Kowalska-Kus J., Held A., Frankowski M., Nowinska K.* // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2017. V. 426. P. 205.
21. *Adewuyi Y.G.* // *Applied Catalysis A: General*. 1997. V. 163. P. 15.