

УДК 541.128.13,665.52,665.658.2

СОВМЕСТНАЯ ГИДРООЧИСТКА ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ И РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА НА Co(Ni)-PMo/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2016 г. П. А. Никульшин, В. А. Сальников, Ал. А. Пимерзин, Ю. В. Еремина,
А. С. Коклюхин, В. С. Цветков, А. А. Пимерзин

Самарский государственный технический университет, Самара

E-mail: p.a.nikulshin@gmail.com

Поступила в редакцию 09.03.2015 г.

Изучен процесс совместной гидроочистки прямогонной дизельной фракции (ПДФ) и растительного масла (РМ) на Co(Ni)-PMo/Al₂O₃-катализаторах, полученных на основе H₃PMo₁₂O₄₀ и цитрата Co(Ni). Показано, что в условиях, близких к промышленным, на обоих типах катализаторов достигается полная конверсия триглицеридов жирных кислот (ТГЖК) с образованием ультрачистого гидрогенизата с выходом 97% и бóльшим на 5 п. цетановым числом, чем у гидрогенизата из ПДФ. Глубина гидрообессеривания (ГДС) снижается более существенно на Co-PMo/Al₂O₃-катализаторе, чем Ni-PMo/Al₂O₃. Катализаторы в большей степени подвержены дезактивации при гидроочистке смесового сырья, содержащего РМ. Со-PMo/Al₂O₃-образец менее стабилен, чем Ni-PMo/Al₂O₃. Анализ отработанных катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии показал, что средняя длина частиц активной фазы Со-PMo/Al₂O₃-образца возрастает, в то время как у Ni-PMo/Al₂O₃ аналога этот прирост незначителен, что свидетельствует о большей стабильности частиц NiMoS фазы. Таким образом, совместную гидроочистку нефтяных фракций и РМ целесообразно проводить на NiMo/Al₂O₃-катализаторах.

Ключевые слова: совместная гидроочистка, прямогонная дизельная фракция, гидродесульфуризация, гидродеоксигенация, растительное масло, NiMoS, CoMoS.

DOI: 10.7868/S0028242115060155

В настоящее время более 92% используемой энергии в мире производится за счет ископаемых ресурсов, в первую очередь нефти [1]. С каждым годом потребление топлив возрастает, и к 2030 г. прогнозируемый спрос может достигнуть 107 млн баррелей/сутки [2]. Невозобновляемые минеральные ресурсы не смогут в будущем удовлетворить мировую потребность в жидких топливах, поэтому поиск альтернативных (возобновляемых) источников энергии является актуальным. В 2010 г. объем производства биодизеля в Европе составил 9.5 млн т/год [3]. Промышленное получение биодизеля осуществляется путем переработки ТГЖК перезтерификацией с получением эфиров жирных кислот (биодизель 1-го поколения) либо гидродеоксигенацией (ГДО) с получением биодизеля углеводородного состава (грин-дизель). Опыт эксплуатации биодизеля 1-го поколения выявил его недостатки по сравнению с нефтяным дизельным топливом [4, 5]: относительно низкая калорийность (38 против 43 МДж/кг), усиленное смолообразование, набухание резинотехнических деталей топливной системы двигателя и др. Грин-дизель обладает лучшими эксплуатационными характеристиками [5].

Производство биотоплив требуют введения новых производственных мощностей, что повышает

их себестоимость. Альтернативным решением является процесс совместного гидрооблагораживания возобновляемого сырья (РМ разлитычного происхождения и прежде всего, непищевых – талловое масло, отработанные жиры и пищевые масла и др., животных жиров, бионефти и проч.) и нефтяных фракций на действующих НПЗ [6–12]. Наличие крупных производственных предприятий позволяет с минимальными затратами организовать производство топлив из возобновляемых ресурсов на существующих мощностях. Все больше исследователей фокусируют свое внимание на разработке процесса совместной гидроочистки нефтяного и растительного сырья [13–16].

Существенной проблемой при гидропереработке смесового сырья с высокой концентрацией растительных компонентов является повышенное смоло- и коксообразование [8, 10, 12, 17]. Наиболее часто при ГДО растительного сырья используют традиционные сульфидные катализаторы Ni(Co)MoS/Al₂O₃. Однако они быстро дезактивируются в результате восстановления активной фазы и отложений кокса [10, 18–20]. Современные экологические требования к моторным топливам предполагают сверхглубокую ГДС до остаточного содержания серы менее 10–50 ppm. Вовлечение растительного сырья в гидропереработку может

существенно ингибировать целевые реакции гидроочистки [21–25]. Поэтому создание новых катализаторов, обладающих высокой активностью в ГДС и ГДО является актуальной задачей.

Разработка сульфидных катализаторов для процессов ГДО основывается в большей степени на достижениях, полученных при конструировании катализаторов гидроочистки. Современные катализаторы гидроочистки синтезируют, используя в качестве прекурсоров гетерополисоєдинєния (ГПС) [26–39]. Ранее нами было показано, что высокая активность катализаторов на основе ГПС обусловлена образованием наноразмерной CoMoS фазы II типа [27, 29, 31, 35, 36], а также более высоким содержанием CoMo активных центров [27] по сравнению с традиционными предшественниками. При этом совместное использование ГПС и хелатных комплексов Co или Ni приводит к формированию высокоактивных и стабильных катализаторов [27, 30, 31, 40]. Целью настоящей работы стало изучение процесса совместной гидроочистки ПДФ и РМ на Co(Ni)-PMo/Al₂O₃-катализаторах, полученных на основе H₃PMo₁₂O₄₀ (PMo₁₂ГПК) и цитрата кобальта (никеля), а также определение стабильности катализаторов в условиях ускоренной дезактивации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя катализаторов использовали γ -Al₂O₃, полученный из AlOOH (SASOL) по методике [20]. Катализаторы готовили методом пропитки носителя по влагоемкости раствором предшественников активных компонентов: H₃PMo₁₂O₄₀ · 18H₂O, CoCO₃ · mCo(OH)₂ · nH₂O или NiCO₃ · mNi(OH)₂ · nH₂O, лимонной кислотой (“х. ч.”) [27]. Образцы затем сушили при 110°C 6 ч. Содержание металлов в катализаторах контролировали, используя рентгенофлуоресцентный анализатор EDX800HS.

Текстурные свойства катализаторов были измерены на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb-1 методом низкотемпературной адсорбции азота. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели БЭТ при $P/P_0 = 0.05–0.3$. Общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитаны по десорбционной кривой по модели ВДН.

Катализаторы анализировали методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на приборе Tecnai G2 20 с LaV₆ катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ. Снимки ПЭМ получали в светлом поле в условиях недофокусировки без объективной апертуры (фазовый контраст) при увеличении около 200000. Среднюю длину частиц MoS₂ и число слоев в упаковке определяли, принимая в расчет 400–600 частиц, расположенных на 10–15 различных участках поверхности катализаторов.

Процесс гидроочистки проводили на проточной установке. Катализатор объемом 15 см³ в виде гранул длиной 35 мм (диаметр 1.3 мм, трилистник) разбавляли SiC (0.25–0.5 мм) в соотношении 1 : 1 и загрузили в трубчатый реактор. В качестве сырья (табл. 1) использовали ПДФ или смесь ПДФ (85 мас. %) и рафинированного подсолнечного масла “Слобода” (15 мас. %).

Катализаторы сульфидировали с использованием диметилдисульфида, растворенного в керосиновой фракции, при 240°C в течение 10 ч и при 340°C – 6 ч, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 2 ч⁻¹, давление H₂ 3.0 МПа. Процесс гидроочистки проводили при 340°C, 4.0 МПа, ОСПС 2.0 ч⁻¹, H₂/сырье 500 нл/л (режим И1). Пробы гидрогенизаторов отбирали с периодичностью один раз в 1–2 ч до достижения постоянного содержания серы при заданных условиях процесса. Стабильность катализаторов оценивали по степени дезактивации [40] в гидроочистке смешанного сырья в жестких условиях: для этого поднимали температуру до 380°C, при снижении давления H₂ до 1.0 МПа и H₂/сырье 150 нл/л, ОСПС 2.0 ч⁻¹ (режим УД). Процесс проводили в течение 50 ч. Далее следовал режим И2, аналогичный И1. Степень дезактивации в ГДС Dd_S и ГИД полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) $Dd_{ПАУ}$ рассчитывали как:

$$Dd_S = \left(-\frac{C_S^{\text{После}} - C_S^{\text{До}}}{C_S^{\text{До}}} \right) \cdot 100\%$$

$$\text{и } Dd_{ПАУ} = \left(-\frac{C_{ПАУ}^{\text{После}} - C_{ПАУ}^{\text{До}}}{C_{ПАУ}^{\text{До}}} \right) \cdot 100\%$$

где $C_S^{\text{После}}$, $C_{ПАУ}^{\text{После}}$ – содержание в гидрогенизате серы (ppm) и ПАУ (мас. %) после УД (режим И2); $C_S^{\text{До}}$, $C_{ПАУ}^{\text{До}}$ – содержание в гидрогенизате серы (ppm) и ПАУ (мас. %) до УД (режим И1).

Для сырья и гидрогенизаторов определяли плотность [41], фракционный состав – на АРНС-9 [42], содержание моно-, ди- и трициклических ароматических углеводородов методом ВЭЖХ на Prominence 20 и на спектрофотометре UV-1700 [43]. Содержание ТГЖК в смешанном сырье и гидрогенизатах контролировали методом ИК-спектроскопии на Avatar 360. Содержание серы определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX800HS. Определение микроколичеств азота и серы выполняли на анализаторе Multi EA 5000 согласно [44, 45]. Температуру застывания определяли по ГОСТ 20287-91 [46], температуру вспышки в закрытом тигле – по ГОСТ 6356-75 [47]. Кинематическую вязкость измеряли на капиллярном вискозиметре [48]. Также были наработаны образцы гидрогенизаторов, для которых было определено ЦЧ по ГОСТ Р 52709 [49].

Таблица 1. Физико-химические свойства ПДФ и смесового сырья

Показатель	Метод испытания	Сырье	
		ПДФ (100 мас. %)	ПДФ (85 мас. %) + + РМ (15 мас. %)
Цетановое число, п.	ГОСТ Р 52709-2007	49	50
Плотность при 20°C, кг/м ³	ГОСТ 3900-85	0.837	0.849
Фракционный состав:	ГОСТ 2177-99		
– температура НК		186	190
– 10% перегоняется при t-ре		217	217
– 50% перегоняется при t-ре		278	284
– 90% перегоняется при t-ре		344	364
– 95% перегоняется при t-ре		365	372
– остаток и потери, об. %		3.1	3.0
Иодное число, г I ₂ /100 г	ГОСТ 2070-82	1.5	20.2
Кинематическая вязкость, мм ² /с	ГОСТ 33-2000	5.16	5.20
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	ГОСТ 6356-75	75	74
Температура застывания, °C	ГОСТ 20287-91	–6.5	–5.5
Содержание серы, ppm	ГОСТ 50442-92	9209	8031
Содержание азота, ppm	ASTM D 4629	123	115
Содержание ароматических углеводов, мас. %:	ГОСТ EN 12916-2012		
моноциклических		20.3	18.4
бициклических		3.7	2.9
трициклических		1.5	1.1

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание Mo и Ni(Co) в полученных катализаторах составило 12.7 и 4.0 мас. %, соответственно. Удельная площадь поверхности обоих образцов была равна ~174 м²/г, удельный объем пор ~0.37 см³/г, средний радиус пор 46 Å.

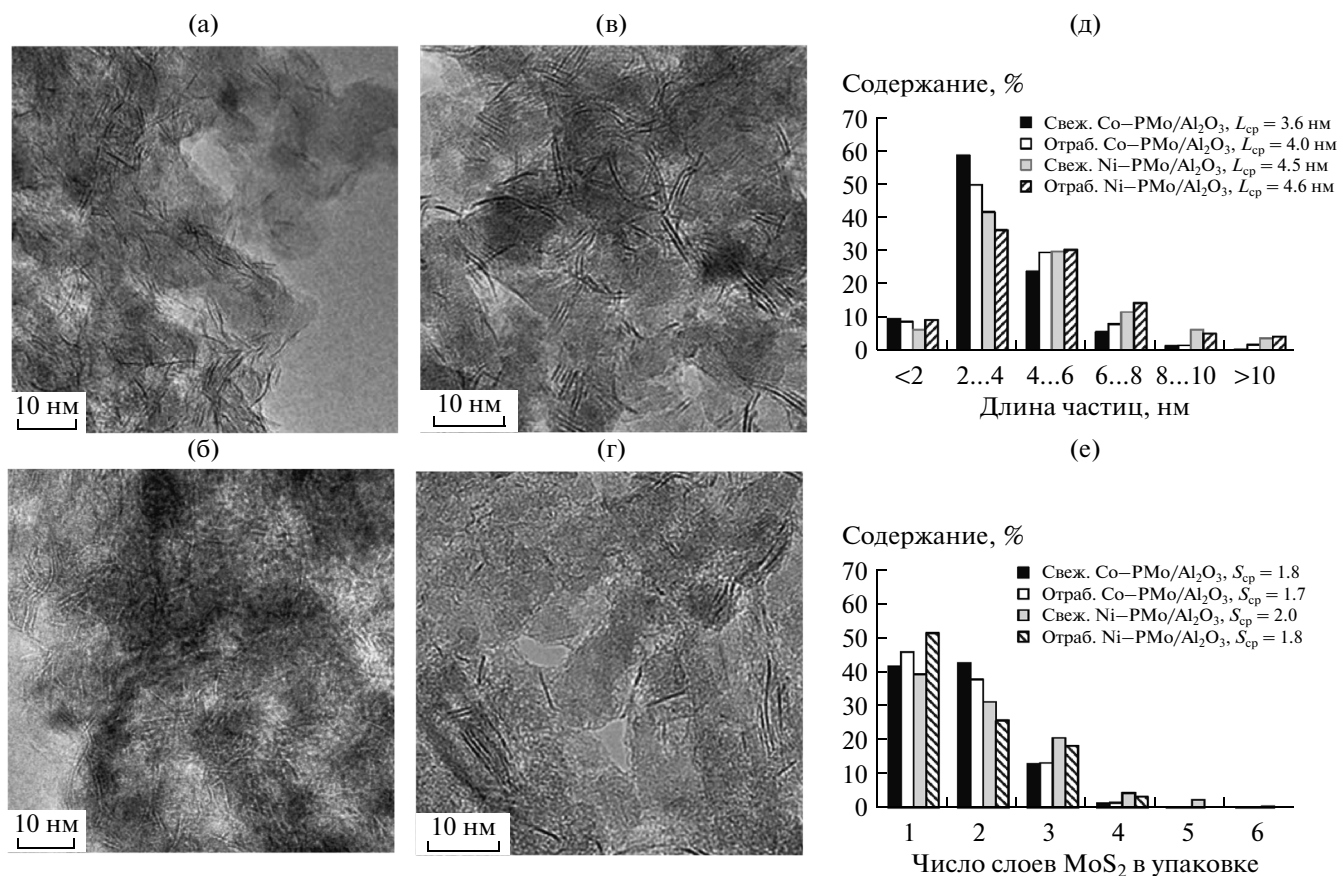
На рис. 1 представлены характерные ПЭМ-фотографии катализаторов. Черные нитевидные полосы на снимках соответствуют слоям кристаллитов MoS₂. Межплоскостное расстояние в них составляет около 0.65 нм, что характерно для базальной плоскости (002) кристаллического MoS₂. Средняя длина частиц активной фазы Co-PMo/Al₂O₃ катализатора составляла 3.6 нм, против 4.5 нм для Ni-PMo/Al₂O₃ аналога. Результаты исследования подтверждают образование мультислойных частиц Co(Ni)MoS-фазы с числом слоев MoS₂ в упаковке до 6. Среднее число слоев MoS₂ в упаковке было равным 1.8 для Co-PMo/Al₂O₃ катализатора и 2.0 для Ni-PMo/Al₂O₃.

Несмотря на то, что подсолнечное масло является пищевым РМ, его выбор в данной работе обусловлен более высоким содержанием ненасыщенных ТГЖК (прежде всего производных линолевой кислоты), чем в РМ непещевого происхождения (морских микроводорослях, талловом масле, топленом жире и проч.) [50, 51]. Большее содержание ненасыщенных ТГЖК в подсолнечном масле, а, сле-

довательно, и в смесовом сырье, с одной стороны, значительно затрудняет процесс их совместной гидропереработки, а с другой, позволяет надежнее оценить работу катализаторов.

В гидроочистке ПДФ Co-PMo/Al₂O₃-катализатор продемонстрировал более высокую активность (табл. 2), чем его Ni-PMo/Al₂O₃-аналог, как в ГДС (остаточное содержание ниже на 12 ppm), так и гидрировании ПАУ (остаточное содержание ПАУ ниже на 0.2 мас. %). Такие результаты обусловлены как химическим составом катализаторов [28, 32, 29, 34], так и отличиями в дисперсности частиц активной фазы (рис. 1). Действительно, как было показано ранее [27, 32, 36], ввиду размерного эффекта длина частиц Co(Ni)MoS фазы может оказывать главную роль в каталитических свойствах. Меньшая средняя длина частиц активной фазы Co-PMo/Al₂O₃-катализатора (3.6 нм), против 4.5 нм у Ni-PMo/Al₂O₃-образца (рисунок) позволяет объяснить большую активность CoMo катализатора в гидроочистке ПДФ.

В условиях совместной гидроочистки выход гидрогенизата снижался на ~2% вследствие протекания реакций ГДО ТГЖК с образованием пропана, СО, СО₂, Н₂О и метана (из обратной реакции паровой конверсии СО (метанирования)) [18, 19, 21, 24, 52]. Превращения ТГЖК контролировали методом ИК-спектроскопии. Исчезновение полос поглощения на ИК-спектрах всех



ПЭМ-снимки сульфидных свежих (а, в) и отработанных (б, г) катализаторов: Со-РМo/Al₂O₃ (а, б) и Ni-РМo/Al₂O₃ (в, г) и распределение частиц активной фазы по длине (д) и числу слоев MoS₂ в упаковке (е).

гидрогенизаторов в области 1350–1750 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям С–O–С и С=O, свидетельствовало о полной конверсии ТГЖК в условиях процесса гидроочистки. При вовлечении 15 мас. % РМ в гидроочистку остаточное содержание серы в гидрогенизате, полученном на Со-РМo/Al₂O₃-катализаторе, возрастало в несколько раз (с 40 до 170 ppm).

На Ni-РМo/Al₂O₃-образце содержание серы в гидрогенизате изменялось незначительно (с 52 до 70 ppm). Таким образом, порядок активности катализаторов менялся: NiMo образец становился более активным, чем СоМо-аналог в совместной гидроочистке ПДФ и РМ. Содержание азота снижалось симбатно изменению концентрации серы, а содержание ПАУ не изменялось. ЦЧ гидрогенизата увеличивалось на 5 п., что связано с превращением ТГЖК в линейные *n*-алканы, при этом закономерно повышалась температура застывания на ~5°C.

Различную активность Со-РМo/Al₂O₃- и Ni-РМo/Al₂O₃-катализаторов в условиях совместной гидроочистки ПДФ и РМ можно объяснить тем, что O-содержащие соединения РМ и образующийся СО имеют более низкие кажущиеся кон-

станты адсорбции на NiMoS-катализаторах, чем на СоМоS [22–25, 53], т.е. NiMo/Al₂O₃-катализаторы более устойчивы к воздействию ТГЖК, продуктам их ГДО и образующегося СО [24, 25]. Brunet с сотр. [22] установили, что присутствие кислородсодержащих соединений, независимо от их природы (фенолы, карбоновые кислоты или СО) ингибирует ГДС дибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена на СоМоS/Al₂O₃-катализаторе. Наблюдаемый эффект основан на конкурентной адсорбции серо- и кислородсодержащих соединений на активных центрах катализатора. Различия в свойствах NiMoS и СоМоS фазы были исследованы методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО и DFT расчетами Travert с соавт. [53]. Показано, что СО прочнее адсорбируется на СоМо-центрах, чем NiMo и, следовательно, при прочих равных условиях будет сильнее ингибировать целевые реакции на СоМо-катализаторе.

Степень дезактивации Со-РМo/Al₂O₃-катализатора была выше, чем Ni-РМo/Al₂O₃ (табл. 3). Оба типа катализаторов в большей степени теряли ГДС активность, чем ГИД. Содержание кокса в отработанных катализаторах также свидетельствует в пользу того, что Ni-РМo/Al₂O₃-катализа-

Таблица 2. Выход и характеристики гидрогенизатов, полученных при гидроочистке ПДФ и смешеного сырья ПДФ с РМ

Катализатор	Содержание РМ в сырье, мас. %	Выход гидрогенизата, %	Характеристика гидрогенизата						
			содержание в гидрогенизате					цетановое число, п.	температура застывания, °С
			серы, ppm	азота, ppm	БАУ*, мас. %	ТАУ*, мас. %	ПАУ*, мас. %		
Со-РМo/Al ₂ O ₃	0	98.5	40	10	1.0	0.3	1.3	50.0	-6.0
	15	96.8	170	27	1.2	0.3	1.5	55.0	-0.5
Ni-РМo/Al ₂ O ₃	0	98.7	52	5	1.2	0.4	1.5	49.5	-5.5
	15	96.7	70	17	1.1	0.2	1.3	55.0	-0.5

* – БАУ, ТАУ и ПАУ – би-, три- и полициклические ароматические углеводороды.

Таблица 3. Условия и результаты определения ускоренной дезактивации катализаторов

Катализатор	Условия процесса гидроочистки					Содержание в гидрогенизате		Степень дезактивации, %			Содержание кокса в отработанных образцах, мас. %	
	режим	T, °С	ОСПС, ч ⁻¹	P, Па	K, нл/л	серы, ppm	ПАУ, мас. %	Dd _S	Dd _{ПАУ}	Dd _S [40]*	данной работы	[40]
Со-РМo/Al ₂ O ₃	И1	340	2.0	4.0	500	170	1.5	318	60	15–30	7.3	3.7–4.4
	УД	380	2.0	1.0	150	957	5.6					
	И2	340	2.0	4.0	500	710	2.4					
Ni-РМo/Al ₂ O ₃	И1	340	2.0	4.0	500	70	1.3	263	43	–	5.7	–
	УД	380	2.0	1.0	150	300	4.2					
	И2	340	2.0	4.0	500	254	1.9					

* – степень дезактивации определена в гидроочистке смешеного сырья, состоящего из ПДФ (70 мас. %), легкого газойля каталитического крекинга (16 мас. %) и легкого газойля замедленного коксования (14 мас. %).

тор более стабилен, что, очевидно, обусловлено его лучшей способностью гидрировать предшественники коксовых отложений [32].

Степень дезактивации катализаторов в гидроочистке ПДФ и РМ на порядок выше, чем значения, установленные нами ранее при изучении стабильности СоМо/Al₂O₃-катализатора в гидроочистке ПДФ и газойлей вторичных процессов (15–30%) [40]. Повышенное отложение кокса, по-видимому, является не основной причиной низкой стабильности катализаторов в совместной гидроочистке ПДФ и РМ, т.к. содержание кокса в отработанном СоМо/Al₂O₃-катализаторе [40] и отработанном Ni-РМo/Al₂O₃-образце близки. Анализ отработанных катализаторов методом ПЭМ (рис. 1) показал, что дисперсность частиц активной фазы снижается после каталитических экспериментов. После ускоренной дезактивации среднее число слоев MoS₂ в упаковке снижались на 0.1 у Со-РМo/Al₂O₃-образца и 0.2 у Ni-РМo/Al₂O₃. Средняя длина частиц активной фазы Со-РМo/Al₂O₃-катализатора возросла с 3.6 нм (свежий образец) до 4.0 нм, а у Ni-РМo/Al₂O₃-образца этот прирост несущественен (рисунок). Такие различия могут обуславливать большую активность NiMo-катализатора после режима ускоренной дезактивации (табл. 3) и его луч-

шую стабильность в процессе совместной гидроочистки ПДФ и РМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В гидроочистке смеси ПДФ и РМ (15 мас. %) на Со(Ni)-РМo/Al₂O₃-катализаторах в условиях, близких к промышленным, конверсия ТГЖК составляет 100%. При этом получается ультрачистый гидрогенизат с выходом 97%, имеющий большее ЦЧ (на 5 п.) и температуру застывания (на 5°С) по сравнению с гидрогенизатом из ПДФ. Глубина ГДС при вовлечении в сырье 15 мас. % РМ снижается более существенно на Со-РМo/Al₂O₃-катализаторе, чем на Ni-РМo/Al₂O₃. Анализ отработанных катализаторов методом ПЭМ позволил установить, что после ускоренной дезактивации средняя длина частиц активной фазы Со-РМo/Al₂O₃-образца возрастает, в то время как у Ni-РМo/Al₂O₃-аналога этот прирост не существен. Такие различия, по-видимому, обуславливают большую активность NiMo-катализатора после ускоренной дезактивации и его лучшую стабильность в совместной гидроочистке ПДФ и РМ, что позволяет сделать выбор NiMoS/Al₂O₃ в качестве катализатора совместной гидроочистки нефтяных фракций и РМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках базовой части Госзадания (задание № 2014/199) и гранта РФФИ № 14-03-97079-р_поволжье_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Viguié J.-C., Ulrich N., Porot P., Bournay L., Hecquet J.M., Rousseau T. // *Oil & Gas Science and Technology* – Rev. IFP Energies nouvelles. 2013. V. 68. № 5. P. 935.
- Perego C., Bosetti A. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011. V. 144 (1–3). P. 28.
- European Biodiesel Board [Электронный ресурс]. Statistics. URL: <http://www.ebb-eu.org/stats.php>
- Беренблюм А.С., Подоплелова Т.А., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р. // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 84.
- Alternative Fuels Data Center [Электронный ресурс]. “Properties of Fuel”. <http://www.afdc.energy.gov/afdc/pdfs/fueltable.pdf>
- Holgren J., Glosling C., Marinangell G., Marker T., Faraci G., Perego C. // *Нефтегаз. Технологии*. 2008. V. 1. P. 78.
- Helwani Z., Othman M.R., Aziz N., Fernando W.J.N., Kim J. // *Fuel Processing Technology*. 2009. V. 90. P. 1502.
- Lappas A.A., Bezergianni S., Vasalos I.A. // *Catal. Today*. 2009. V. 145 (1–2). P. 55.
- Demirbas A. // *Appl. Energy*. 2011. V. 88. P. 17.
- Bui V.N., Toussaint G., Laurenti D., Mirodatos C., Geantet C. // *Catal. Today*. 2009. V. 143. P. 172.
- Fogassy G., Thegarid N., Toussaint G., van Veen A., Schuurman Y., Mirodatos C. // *Appl. Catal. B*. 2010. V. 96. P. 476.
- Choudhary T.V., Phillips C.B. // *Appl. Catal. A*. 2011. V. 397. P. 1.
- Miao X., Wu Q., Yang C. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2004. V. 71. P. 855.
- Mata T.M., Martins A.A., Caetano N.S. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. V. 14. P. 217.
- Zhang S.P., Yan Y.J., Li T.C., Ren Z.W. // *Bioresour. Technol.* 2005. V. 96. P. 545.
- Huber G., Iborra S., Corma A. // *Chem. Rev.* 2006. V. 106 (9). P. 4044.
- Furimsky E. // *Appl. Catal. A*. 2000. V. 199. P. 147.
- Kubicka D., Horacek J. // *Appl. Catal. A*. 2011. V. 394. P. 9.
- Pinheiro A., Hudebine D., Dupassieux N., Geantet C. // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. P. 1007.
- Никульшин П.А., Сальников В.А., Жилкина Е.О., Пимерзин А.А. // Катализ в промышленности. 2014. № 4. С. 63.
- Kubicka D., Kaluza L. // *Appl. Catal. A*. 2010. V. 372. P. 199.
- Philippe M., Richard F., Hudebine D., Brunet S. // *Appl. Catal. A*. 2010. V. 383. P. 14.
- Badawi M., Paul J., Cristol S., Payen E. // *Catal. Commun.* 2011. V. 12. P. 901.
- Egeberg R., Michaelsen N., Skyum L., Zeuthen P. // *Petroleum Technology Quarterly*. 2010. P. 101.
- Deliy I.V., Vlasova E.N., Nuzhdin A.L., Gerasimov E.Yu., Bukhtiyarova G.A. // *RSC Adv*. 2014. V. 4. P. 2242.
- Spojakina A., Jiratova K., Kostova N., Kocianova J., Stamenova M. // *Kinet. Catal.* 2003. V. 44. № 6. P. 813.
- Nikulshin P.A., Ishutenko D.I., Mozhaev A.A., Maslakov K.I., Pimerzin A.A. // *J. Catal.* 2014. V. 312. P. 152.
- Nikulshin P.A., Tomina N.N., Pimerzin A.A., Kucherov A.V., Kogan V.M. // *Catal. Today*. 2010. V. 149. P. 82.
- 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.
- Nikulshin P.A., Mozhaev A.V., Pimerzin A.A., Konov-
alov V.V., Pimerzin A.A. // *Fuel*. 2012. V. 100. P. 24.
- Никульшин П.А., Можжаев А.В., Пимерзин А.А., Пимерзин А.А. // *Нефтегазовое дело*. 2012. Т. 10. № 1. С. 140.
- Можжаев А.В., Никульшин П.А., Пимерзин А.А., Коновалов В.В., Пимерзин А.А. // *Нефтехимия*. 2012. Т. 52. № 1. С. 45. [*Petrol. Chem*. 2012. V. 52. № 1. P. 41.]
- Томина Н.Н., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. // *Нефтехимия*. 2008. Т. 48. № 2. С. 92. [*Petrol. Chem*. 2008. V. 48. № 2. P. 92.]
- Никульшин П.А., Можжаев А.В., Ишутенко Д.И., Минаев П.П., Ляшенко А.И., Пимерзин А.А. // *Кинетика и катализ*. 2012. Т. 53. № 5. С. 660.
- Никульшин П.А., Можжаев А.В., Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Коновалов В.В., Коган В.М. // *Кинетика и катализ*. 2011. Т. 52. С. 884.
- Nikulshin P.A., Salnikov V.A., Mozhaev A.A., Minaev P.P., Kogan V.M., Pimerzin A.A. // *J. Catal.* 2014. V. 309. P. 386.
- Blanchard P., Lamonier C., Griboval A., Payen E. // *Appl. Catal. A*. 2007. V. 322. P. 33.
- Mazurelle J., Lamonier C., Payen E., Guillaume D. // *Catal. Today*. 2008. V. 130. P. 41.
- Lamonier C., Martin C., Mazurelle J., Harlé V., Guillaume D., Payen E. // *Appl. Catal. B*. 2007. V. 70. P. 548.
- Nikulshin P.A., Mozhaev A.V., Maslakov K.I., Pimerzin A.A., Kogan V.M. // *Appl. Catal. B*. 2014. V. 158–159. P. 161.
- ГОСТ 3900-85, Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.
- ГОСТ 2177-99, Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава.
- Сирюк А.Г., Зимина К.И. // *Химия и технология топлив и масел*. 1963. № 2. С. 52.
- ГОСТ Р ЕН ИСО 20846-2006. Нефтепродукты. Определение содержания серы методом ультрафиолетовой флуоресценции.
- ASTM D 4629. Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection.
- ГОСТ 20287-91, Нефтепродукты. Методы определения температуры текучести и застывания.
- ГОСТ 6356-75, Нефтепродукты. Методы определения температуры вспышки в закрытом тигле.
- ГОСТ 33-2000. Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости.
- ГОСТ Р 52709-2007. Топлива дизельные. Определение цетанового числа.
- Pratoomyot J., Srivilas P., Noiraksar T., Songklankarin J. // *Sci. Technol.* 2005. V. 27. № 6. P. 1179.
- Nascimento A.A., Marques S.S.I., Cabanclas I.T.D.C., Pereira S.A., Druzian J.I., Souza C.O., Vich D.V., Carvalho G.C., Nascimento M.A. // *Bioenergy Res*. 2013. V. 6. № 1. P. 1.
- Brillouet S., Baltag E., Brunet S., Richard F. // *Appl. Catal. B*. 2014. V. 148–149. P. 201.
- Travert A., Dujardin C., Mauge F., Veilly E., Cristol S., Paul J.-F., Payen E. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 1261.