

УДК 665.64:665.1

ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЖИРНЫХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

© 2016 г. В. П. Доронин, П. В. Липин, О. В. Потапенко, А. Б. Арбузов, Т. П. Сорокина

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: doronin@ihcp.ru

Поступила в редакцию 25.03.2016 г.

Изучен состав продуктов совместного превращения различных нафтеновых углеводородов и жирных кислот. Определено, что распределение продуктов крекинга модельных смесей во многом зависит от неопределенности углеводородного остатка жирных кислот. Установлено, что при содержании 5 мас. % олеиновой кислоты в модельных смесях изменений конверсии циклогексана, метилциклогексана и декалина практически не происходит. С повышением содержания предельной жирной кислоты до 25 мас. % отмечается эффект подавления крекинга данных углеводородов. При совместном превращении тетралина и олеиновой кислоты снижение конверсии углеводорода не наблюдается. По результатам совместных превращений нафтеновых углеводородов со стеариновой кислотой установлено, что высокое содержание (25 мас. %) предельной жирной кислоты в модельной смеси не приводит к резкому снижению конверсии данных углеводородов.

Ключевые слова: каталитический крекинг, нафтеновые углеводороды, жирные кислоты, триглицериды растительных масел, реакции деоксигенации.

DOI: 10.7868/S0028242116050038

Постоянное ужесточение нормативных документов, определяющих качество моторных топлив, требует поиска новых, экологически безопасных источников их получения. В настоящее время большой научный интерес вызывают альтернативные природные виды сырья, позволяющие получать различные автомобильные биотоплива и продукты нефтехимии.

В качестве возможных источников сырья получения биотоплив рассматриваются растительные масла [1–5], жиры животного происхождения [6, 7], сахара [8] и биомасса [9, 10]. Каждый из перечисленных видов сырья имеет свои преимущества и недостатки. Преимущество биомассы заключается в том, что источниками ее получения могут быть отходы сельского хозяйства и переработки древесины. При этом при пиролизе данного вида сырья образуется бионефть, физико-химические свойства (низкая теплота сгорания, высокая вязкость, кислотность, склонность к полимеризации) которой существенно осложняют процессы хранения и транспортировки, а также могут являться причиной коррозии оборудования в процессе дальнейшего получения биотоплив [11]. В связи с этим необходимо дополнительное гидрооблагораживание бионефти.

Растительные масла, жиры и сахара представляют пищевую ценность, поэтому их применение

сдерживается экономическими соображениями. Однако в качестве источника возобновляемого сырья могут рассматриваться несъедобные масла и жиры, являющиеся отходами мясной и рыбной перерабатывающей промышленности, или же растительные масла, бывшие в употреблении. Кроме того, особенностью растительных масел является отсутствие в них азот- и серосодержащих соединений, что улучшает качество моторных топлив, полученных на их основе.

В литературе описаны различные способы получения биотоплив из растительных масел. Так, например, получение биодизеля возможно при трансэтерификации масел по каталитической [12, 13] и некаталитической [14] технологиям. Возможно получение бионефти путем пиролиза растительных масел [15–17]. Однако, как отмечалось выше, в этом случае необходимо осуществлять дополнительное гидрооблагораживание полученной фракции. В последние годы опубликовано большое количество работ [18–24], посвященных каталитическому крекингу растительных масел. Данный процесс является основой для производства высокооктанового бензина и легких олефинов и имеет ряд преимуществ [25] по сравнению с другими способами переработки растительного сырья. Превращать растительные масла в чистом виде в условиях каталитического крекинга с тех-

нико-экономической точки зрения нецелесообразно. В связи с этим вызывает большой интерес совместный крекинг реального нефтяного сырья и растительного масла [2, 6, 26–29]. Первое представляет собой смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов с числом атомов C_{30} – C_{60} , второе – смесь триглицеридов пальмитиновой стеариновой, олеиновой, линолевой и линоленовой кислот.

Свойства масел во многом зависят от того, остатки каких жирных кислот входят в состав исходных триглицеридов. Поэтому при выявлении закономерностей превращения растительных масел в условиях каталитического крекинга в качестве модельных соединений целесообразно использовать жирные кислоты.

Исследование поведения модельных соединений в условиях каталитического крекинга представляет собой эффективный способ выявления закономерностей превращения реальных видов сырья, поэтому цель настоящей работы – исследование влияния жирных кислот растительных масел на превращения нафтеновых углеводородов в условиях каталитического крекинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве модельных соединений растительных масел были использованы: олеиновая кислота (sigma-aldrich, 99%), стеариновая кислота (sigma-aldrich, 99%), нефтяная фракция – углеводороды циклогексан (alfa aesar, 99%), метилциклогексан (alfa aesar, 99%), декалин (merck, 99%) и тетралин (merck, 99%). Соотношение нафтеновых углеводородов и жирных кислот в модельной смеси составляло 95/5 и 75/25 соответственно.

Исследования превращений модельных смесей выполняли на катализаторе крекинга, содержащем в своем составе микрокристаллический цеолит Y в HP3Э-форме (HREY) и матрицу, в композицию которой входили аморфный алюмосиликат, гидроксид алюминия и бентонитовая глина [30]. Выбранный микрокристаллический цеолит благодаря своим характеристикам (средний размер кристаллов цеолита 0.50 мкм, содержание Na_2O 0.33 мас. %, содержание оксидов P3Э 5.1 мас. %, решеточный модуль цеолита 19.84) может быть использован в качестве активного компонента катализатора крекинга для превращения сырья растительного происхождения.

Каталитические испытания проводили на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в количестве 5 г при температуре 450°C и весовом соотношении катализатор : сырье, равном 4.0.

Состав газообразных продуктов крекинга определяли хроматографически на приборе “Кристалл 5000.1”, оборудованном: а) капиллярной колонкой

HP-PLOT Al_2O_3 “S” (50 м × 0.537 мм × 15.00 мкм, неподвижная фаза HP-Al/S) и ПИД для определения состава углеводородных газов C_1 – C_{5+} ; б) стальной насадочной колонкой (3 м × 3 мм, адсорбент NaX фракции 45/60 меш) и детектором по теплопроводности для определения содержания продувочного газа N_2 .

Анализ состава жидких продуктов крекинга выполняли на хромато-масс-спектрометре 6890/5973N фирмы “Agilent Technologies” с колонкой HP-5ms (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, 5% фенилсилоксан + 95% диметилполисилоксан).

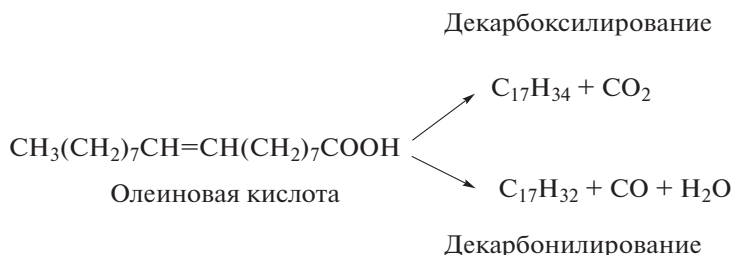
Количество образующейся при крекинге воды определяли методом 1H -ЯМР по соотношению сигналов, соответствующих ацетону и воде. Ацетон вводили в смесь в известном количестве для гомогенизации получаемых жидких продуктов. Спектры ЯМР 1H записаны на ЯМР-спектрометре “Advance-400” фирмы “Bruker” с использованием широкополосного многоядерного датчика PARBO BB в ходе стандартного одноимпульсного эксперимента при рабочей частоте Лармора 400 для ядер 1H . В качестве эталона использовали тетраметилсилан.

ИК-спектры многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) исходных смесей и продуктов крекинга получали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 фирмы “ThermoFisherScientific”. В качестве элемента внутреннего отражения использовали кристалл ZnSe. Образцы помещали на поверхность кристалла ZnSe и регистрировали ИК-спектры МНПВО при комнатной температуре в области волновых чисел 500–4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} и числом накопления спектров, равным 32.

Содержание коксовых отложений на катализаторе определяли по убыли массы образца после его прокалывания при температуре 550°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно литературным данным [23, 31, 32] одним из основных направлений превращения жирных кислот в условиях крекинга являются реакции деоксигенации: декарбоксилирование и декарбонилирование. Общая схема направлений реакций деоксигенации карбоксильных кислот на примере олеиновой кислоты приведена ниже:



Подтверждением приведенной выше схемы может служить сопоставление данных ИК-спектроскопии исходной олеиновой кислоты и продуктов ее крекинга. Так, в ИК-спектре МНПВО исходной олеиновой кислоты (рис. 1, спектр 1) наблюдаются полосы поглощения (п.п.) при 1709 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$, и 933 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{OH}$. Необходимо отметить, что частоты валентных колебаний связей $\text{C}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ жирных кислот соответственно проявляются в спектральных областях $1100-1300$ и $2500-3300\text{ см}^{-1}$ [33]. О превращении олеиновой кислоты в условиях каталитического крекинга свидетельствует исчезновение соответствующих п.п. в ИК-спектре МНПВО продуктов реакции и появление новых п.п. Так, в ИК-спектре МНПВО продуктов реакции регистрируется мало интенсивная п.п. при 1603 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ олефинов и ароматических углеводородов.

Таким образом, в соответствии с ранее полученными данными [3] жирные кислоты в условиях крекинга подвергаются превращению с образованием различных углеводородов и неорганических продуктов (моно- и диоксида углерода и воды).

Превращение модельных смесей нафтеновый углеводород—олеиновая кислота при различном соотношении компонентов. Для выявления закономерностей совместного крекинга нафтеновых углеводородов и жирных кислот были приготовлены модельные смеси, содержащие 5 или 25 мас. % кислот. Изменения конверсии углеводородов при их совместных превращениях с олеиновой кислотой приведены на рис. 2а–г. Из представленных данных видно, что при содержании 5 мас. % непредельной жирной кислоты в модельных смесях изменений конверсии нафтеновых углеводородов практически не наблюдается. Однако с повышением содержания олеиновой кислоты до 25 мас. % отмечается эффект подавления крекинга данных углеводородов. При этом необходимо отметить, что чем выше реакционная способность индивидуального углеводорода в условиях крекинга, тем меньше снижается его конверсия при совместном превращении с олеиновой кислотой. Так конверсия цикло-

гексана снижается на 83.3 отн. %, метициклогексана на 57.9 отн. %, а декалина на 14.1 отн. %.

Резкое снижение конверсии нафтеновых углеводородов вероятно обусловлено образованием длинноцепочечных олефинов в результате протекания реакций деоксигенации олеиновой кислоты. Благодаря наличию двойных связей в структуре данные углеводороды в условиях крекинга обладают высокой реакционной способностью [34], быстро адсорбируются на кислотных центрах цеолитсодержащего катализатора, и тем самым, блокируют доступ к ним нафтеновых углеводородов. Кроме того, анализ состава продуктов показывает, что с повышением содержания олеиновой кислоты в модельных смесях отмечается увеличение образования ароматических углеводородов в жидких продуктах и рост коксовых отложений на катализаторе (табл. 1). Это объясняется тем, что олефины с двумя и более двойными связями в условиях крекинга активно подвергаются циклизации с последующей ароматизацией [34, 35].

Для модельной смеси тетралин—олеиновая кислота наблюдается несколько иная картина. С одной стороны ароматическое кольцо отличается устойчивостью к превращениям в условиях крекинга [36], что ведет к снижению крекирующей

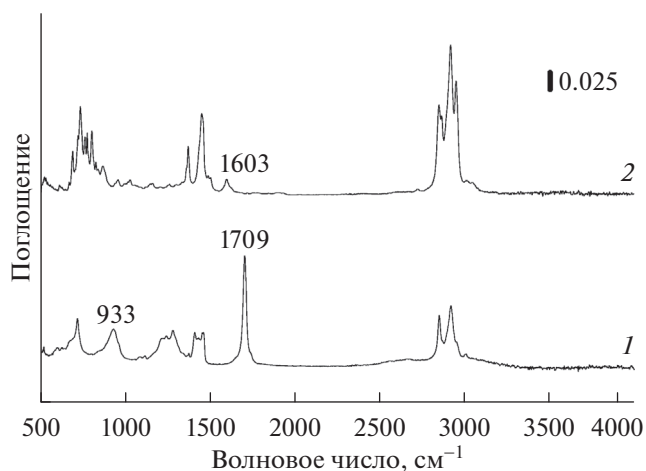


Рис. 1. ИК-спектры МНПВО олеиновой кислоты (1) и продуктов ее крекинга (2).

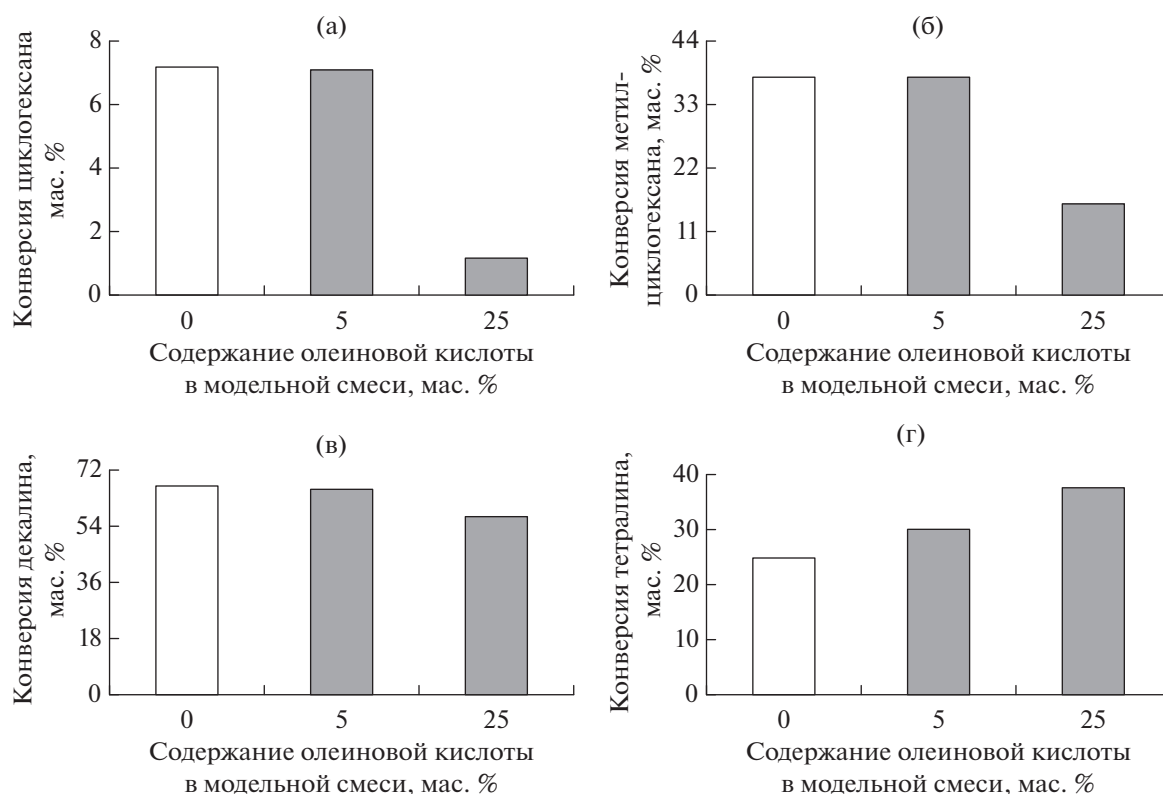


Рис. 2. Конверсии различных углеводородов в зависимости от содержания олеиновой кислоты в модельной смеси: углеводород (□); углеводород–олеиновая кислота (■).

активности тетралина, по сравнению с декалином. С другой стороны известно о том, что ароматические углеводороды способны вытеснять другие углеводороды с активной поверхности катализатора крекинга [37, 38]. Таким образом, при

совместном превращении тетралина и олеиновой кислоты, возникает конкуренция в адсорбции на кислотных центрах катализатора между тетралином и длинноцепочечными олефинами, образующимися в результате деоксигенации кислоты.

Таблица 1. Содержание ароматических углеводородов в жидких продуктах крекинга и выход кокса для различных модельных смесей

Модельные смеси (соотношение компонентов, мас. %/мас. %)	Содержание аренов в жидких продуктах, мас. %	Выход кокса, мас. %
Циклогексан–олеиновая кислота (95/5)	0.5	1.2
Циклогексан–олеиновая кислота (75/25)	3.2	3.0
Метилциклогексан–олеиновая кислота (95/5)	3.6	0.8
Метилциклогексан–олеиновая кислота (75/25)	6.6	2.3
Декалин–олеиновая кислота (95/5)	10.5	1.2
Декалин–олеиновая кислота (75/25)	14.4	2.5
Тетралин–олеиновая кислота (95/5)	22.5	1.2
Тетралин–олеиновая кислота (75/25)	25.2	1.6

Таблица 2. Значения селективности образования газообразных продуктов в зависимости от содержания олеиновой кислоты в модельных смесях

Модельные смеси (соотношение компонентов, мас. %/мас. %)	Селективность, %			
	CO + CO ₂	C ₁ –C ₂	ППФ	ББФ
Циклогексан	–	1.4	8.3	15.3
Циклогексан–олеиновая кислота (95/5)	0.9	1.7	6.0	11.1
Циклогексан–олеиновая кислота (75/25)	2.3	1.5	5.4	9.7
Метилциклогексан	–	0.8	5.6	11.4
Метилциклогексан–олеиновая кислота (95/5)	0.5	0.5	3.4	7.1
Метилциклогексан–олеиновая кислота (75/25)	2.2	1.1	3.0	7.0
Декалин	–	0.3	3.0	10.2
Декалин–олеиновая кислота (95/5)	0.4	0.4	2.9	10.0
Декалин–олеиновая кислота (75/25)	2.2	0.4	2.7	7.2
Тетралин	–	0.4	2.0	3.2
Тетралин–олеиновая кислота (95/5)	0.3	0.3	1.8	3.9
Тетралин–олеиновая кислота (75/25)	0.6	0.4	2.1	4.5

Таблица 3. Значения селективности образования газообразных продуктов в зависимости от содержания стеариновой кислоты в модельных смесях

Модельные смеси (соотношение компонентов, мас. %/мас. %)	Селективность, %			
	CO + CO ₂	C ₁ –C ₂	ППФ	ББФ
Циклогексан	–	1.4	8.3	15.3
Циклогексан–стеариновая кислота (95/5)	0.8	1.5	7.6	15.2
Циклогексан–стеариновая кислота (75/25)	2.9	1.3	7.3	16.3
Метилциклогексан	–	0.8	5.6	11.4
Метилциклогексан–стеариновая кислота (95/5)	0.5	0.7	5.2	11.5
Метилциклогексан–стеариновая кислота (75/25)	2.1	0.8	4.2	9.7
Декалин	–	0.3	3.0	10.2
Декалин–стеариновая кислота (95/5)	0.3	0.4	3.6	12.3
Декалин–стеариновая кислота (75/25)	1.8	0.4	3.4	9.9
Тетралин	–	0.4	2.0	3.2
Тетралин–стеариновая кислота (95/5)	0.3	0.3	2.6	4.9
Тетралин–стеариновая кислота (75/25)	0.6	0.2	2.5	6.3

По результатам каталитических испытаний (табл. 1) установлено, что с повышением содержания олеиновой кислоты в модельной смеси с тетралином, как и в случае других нафтеновых углеводородов, в жидких продуктах наблюдается увеличение содержания ароматических углеводородов, а также рост выхода кокса. Однако необходимо отметить, что при превращении тетралина в условиях крекинга типичными продуктами являются различные ароматические углеводороды.

Так, согласно литературным данным [39–41] возможно протекание трех конкурирующих реакций: раскрытие нафтенового кольца с образованием моноароматических углеводородов C₆–C₉, дегидрирование с образованием нафталина и изомеризация тетралина с образованием метилинданов. Таким образом, повышение образования ароматических углеводородов в продуктах крекинга модельной смеси с тетралином нельзя связать только с увеличением содержания олеиновой кислоты как в случае пре-

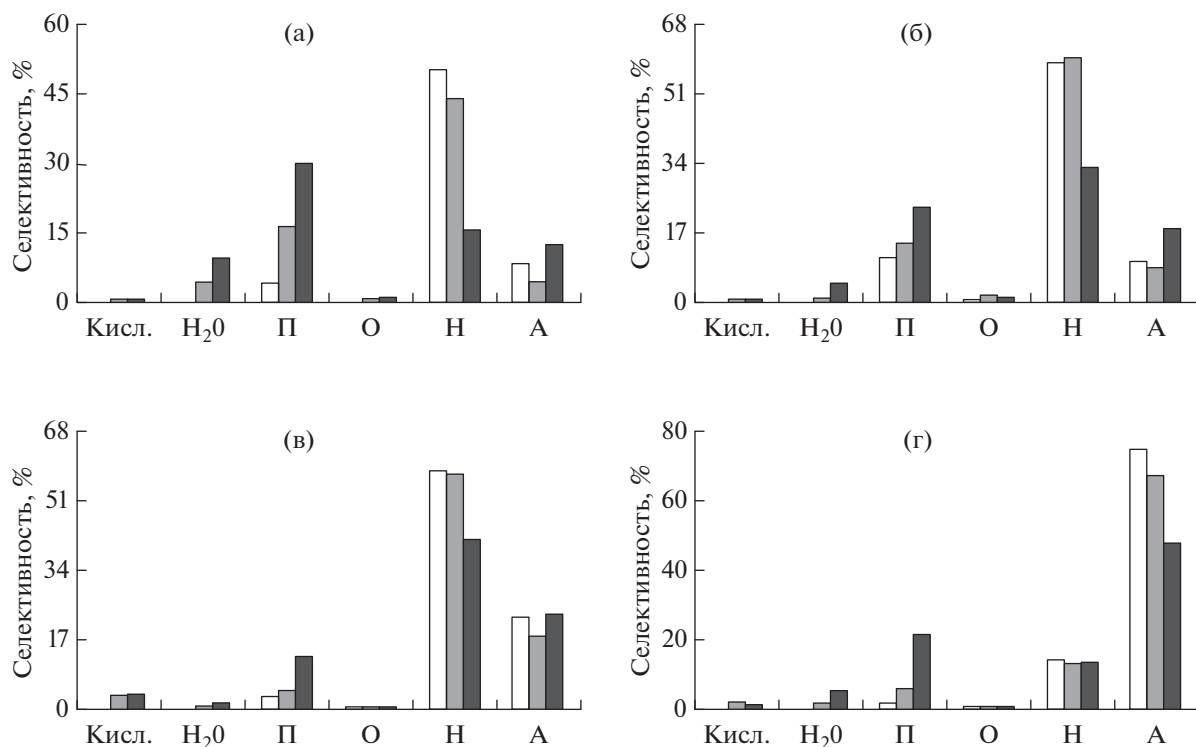


Рис. 3. Селективность образования жидких продуктов в зависимости от содержания олеиновой кислоты в модельных смесях с циклогексаном (а), метилциклогексаном (б), декалином (в), тетралином (г). 0 мас. % (□); 5 мас. % (■); 25 мас. % (■), где Кисл. – кислородсодержащие соединения, H₂O – вода; П – парафины; О – олефины; Н – нафтенны; А – ароматические углеводороды.

вращения непредельной жирной кислоты с нафтеновыми углеводородами.

Анализ газообразных продуктов всех модельных смесей содержащих олеиновую кислоту показывает, что основную часть составляют углеводороды пропан-пропиленовой (ППФ) и бутан-бутиленовой (ББФ) фракций (табл. 2). Одним из направлений превращения нафтеновых и нафтенароматических углеводородов в условиях крекинга является раскрытие нафтенового кольца [42, 43], а далее в соответствии с представлениями карбоний-ионной теорией [44] протекает крекинг углеводородной цепи с образованием преимущественно углеводородов C₃–C₄. Из полученных данных видно, что для модельных смесей с нафтеновыми углеводородами с увеличением содержания непредельной жирной кислоты отмечается снижение селективности образования углеводородов как пропан-пропиленовой, так и бутан-бутиленовой фракций. В случае превращения тетралина селективности образования углеводородов ППФ и ББФ практически не изменяются.

При содержании 5 мас. % олеиновой кислоты в модельных смесях с нафтеновыми углеводородами для жидких продуктов отмечается повышение значений селективности образования нафте-

новых углеводородов (рис. 3а–г). При повышении содержания кислоты до 25 мас. % наблюдается снижение селективности образования нафтенов при одновременно увеличении образования парафинов и ароматов, что указывает на повышение активности реакций перераспределения водорода.

Превращение модельных смесей нафтеновый углеводород–стеариновая кислота при различном соотношении компонентов. Исследование совместных превращений различных углеводородов со стеариновой кислотой показывает, что в отличие от олеиновой кислоты высокое содержание (25 мас. %) предельной жирной кислоты в смеси не приводит к резкому снижению конверсии нафтеновых углеводородов. При этом из данных рис. 4 видно, что наибольшие значения конверсии циклогексана, метилциклогексана и декалина, наблюдаются при содержании 5 мас. % кислоты. Для модельной смеси тетралин–стеариновая кислота установлено, что наибольшее значение конверсии тетралина наблюдается при содержании 25 мас. % кислоты.

В условиях крекинга, как и в случае олеиновой кислоты, происходит деоксигенация стеариновой кислоты. Однако при протекании данных реакций в продуктах преобладают длинноцепочечные парафины или олефины, содержащие не более одной

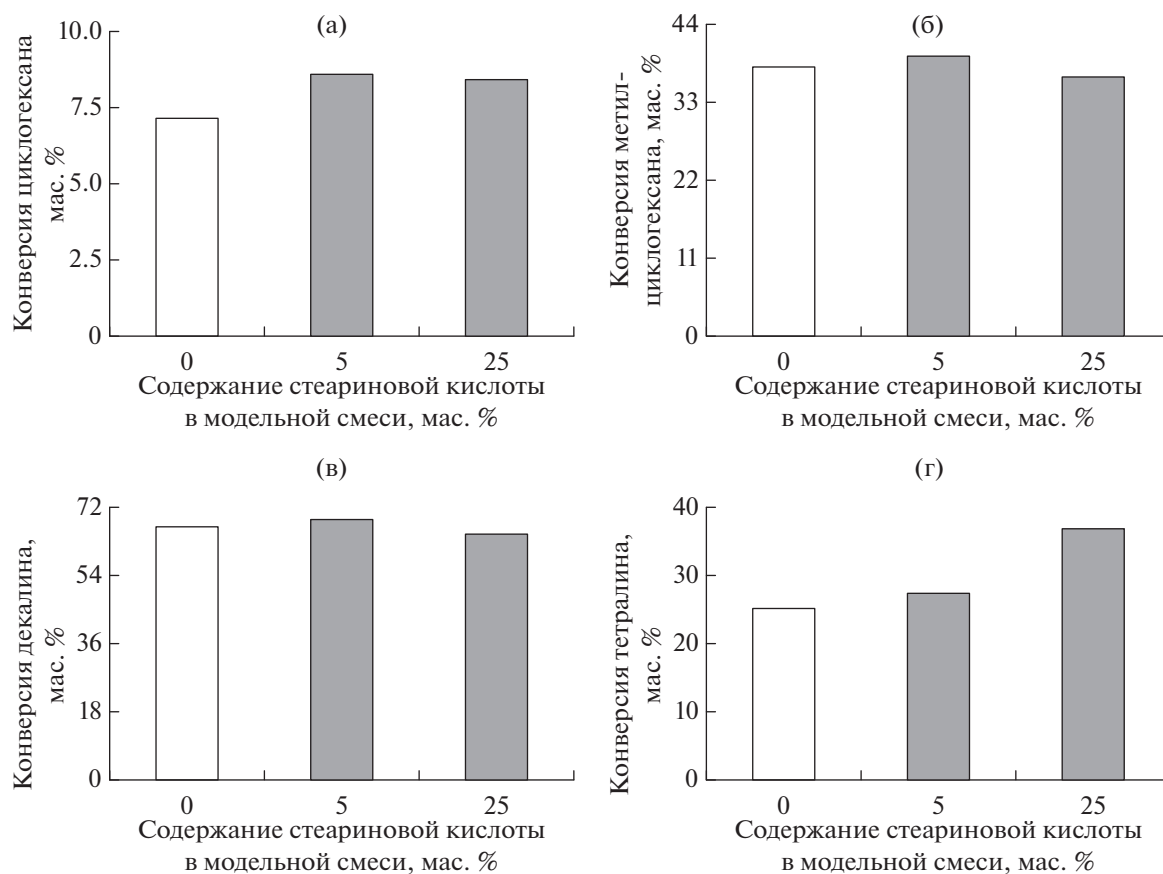


Рис. 4. Значения конверсии углеводородов в зависимости от содержания стеариновой кислоты в модельной смеси: углеводород (□); углеводород–стеариновая кислота (■).

двойной связи в молекуле. Таким образом, образующиеся углеводороды менее реакционноспособны и не создают конкуренцию в адсорбции на кислотных центрах катализатора для нафтеновых углеводородов. Необходимо отметить, что при невысоком содержании (5 мас. %) стеариновой кислоты в модельных смесях отмечается промотирующее действие предельной жирной кислоты на нафтеновые углеводороды. С повышением содержания кислоты в модельных смесях не наблюдается подавление крекинга углеводородов, а в случае тетралина отмечается повышение конверсии и при 25 мас. % кислоты в смеси.

В табл. 3 приведены значения селективности образования газообразных продуктов крекинга модельных смесей, содержащих стеариновую кислоту. Из данных видно, что основную часть газов составляют углеводороды пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций. При этом при содержании 5 мас. % жирной кислоты в смеси значения селективности образования газов практически не изменяются. С увеличением содержания стеариновой кислоты (25 мас. %) для

модельных смесей с нафтеновыми углеводородами отмечается снижение селективности образования ББФ. Для модельной смеси с тетралином наблюдается повышение образования углеводородов как ППФ, так и ББФ.

Сопоставление влияния строения кислот на распределение продуктов крекинга модельных смесей нафтеновый углеводород–жирная кислота. Важным аспектом является не только то, как изменяется состав продуктов крекинга модельных смесей в зависимости от количественного содержания в них жирных кислот, но и то, какой тип жирной кислоты был выбран, т.е. наличие двойных связей в углеводородной части молекулы кислоты. Поэтому для установления влияния строения жирных кислот на распределение продуктов крекинга модельных смесей было проведено сопоставление селективностей образования газообразных и жидких продуктов при одинаковом содержании в них олеиновой и стеариновой кислот.

Данные, приведенные на рис. 5, показывают, что при совместном превращении различных уг-

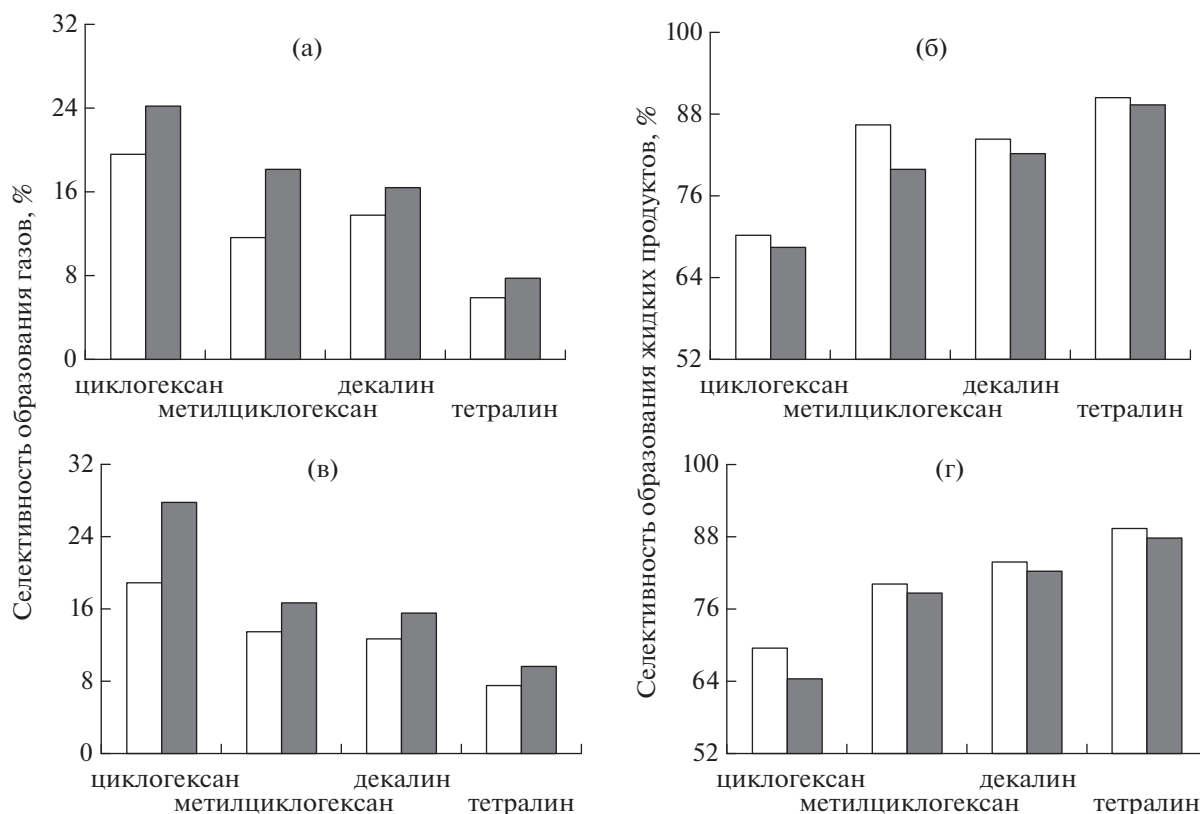


Рис. 5. Значения селективности образования газообразных и жидких продуктов крекинга модельных смесей углеводород—олеиновая кислота (□) и углеводород—стеариновая кислота (■): а, б — содержание кислоты 5 мас. %; в, г — содержание кислоты 25 мас. %.

леводородов со стеариновой кислотой, вне зависимости от ее содержания, наблюдается более высокие значения селективности образования газообразных продуктов по сравнению со смесями с олеиновой кислотой. При этом селективность образования жидких продуктов напротив отличается более низкими значениями. Кроме того, при использовании предельной жирной кислоты отмечается снижение образования коксовых отложений на катализаторе крекинга.

При крекинге модельных смесей с олеиновой кислотой, вне зависимости от ее содержания, в результате протекания реакций деоксигенации образуются длинноцепочечные олефины с двумя и более двойными связями. Данные углеводороды подвергаются ароматизации с образованием различных алкилзамещенных ароматических соединений, относящихся по температурам кипения к легкому и тяжелому газоялам [45]. В результате это ведет к увеличению образования жидких продуктов при одновременном снижении селективности образования газообразных продуктов. В случае использования стеариновой кислоты, в результате деоксигенации образуются длинноце-

почечные парафины и олефины, содержащие не более одной двойной связи. Данные углеводороды в условиях крекинга менее активны в реакциях ароматизации и подвергаются дальнейшему крекингу углеводородной цепи. Таким образом, распределение продуктов крекинга модельных смесей во многом зависит от неопределенности углеводородного остатка жирной кислоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам каталитических исследований совместного превращения различных углеводородов с олеиновой кислотой установлено, что при высоком содержании (25 мас. %) кислоты в модельных смесях отмечается подавление крекинга нефтяных углеводородов. Это объясняется тем, что в результате протекания реакций деоксигенации олеиновой кислоты, образующиеся длинноцепочечные олефины быстро адсорбируются на кислотных центрах цеолитсодержащего катализатора, и тем самым, блокируют доступ к ним нефтяных углеводородов. При совместном превращении тетралина и олеиновой кислоты снижение конверсии углеводорода не отмечается. Это связано с возникно-

вением конкуренции в адсорбции на кислотных центрах катализатора между высокорекреационными олефинами и тетралином, имеющим в своей структуре ароматическое кольцо.

Исследования превращения модельных смесей, содержащих различные углеводороды и стеариновую кислоту показывают, что даже при высоком содержании жирной кислоты (25 мас. %) не наблюдается резкого снижения конверсии нафтеновых углеводородов. Это обусловлено тем, что образующиеся при деоксигенации кислоты парафины и олефины с одной двойной связью менее интенсивно адсорбируются на кислотных центрах по сравнению олефинами с двумя двойными связями. Таким образом, предельная жирная кислота не оказывает подавляющего действия на крекинг углеводородов вне зависимости от ее концентрации в модельной смеси.

Анализ состава продуктов крекинга модельных смесей показывает, что смеси содержащие стеариновую кислоту отличаются повышенными значениями селективности образования углеводородов ППФ и ББФ фракций с высоким содержанием в них олефинов. Для модельных смесей с олеиновой кислотой отмечаются высокие значения селективности образования жидких продуктов крекинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI60715X0111).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chew T.L., Bhatia S. // *Bioresource Technology*. 2009. V. 100. № 9. P. 2540.
2. Bielansky P., Reichhold A., Schönberger C. // *Chem. Engineering and Processing*. 2010. V. 49. № 8. P. 873.
3. Doronin V.P., Potapenko O.V., Lipin P.V., Sorokina T.P. // *Fuel*. 2013. V. 106. P. 757.
4. Doronin V.P., Potapenko O.V., Lipin P.V., Sorokina T.P., Bulchevskaya L.A. // *Petrol. Chemistry*. 2012. V. 52. № 6. P. 392.
5. Доронин В.П., Потапенко О.В., Липин П.В., Сорокина Т.П. // Катализ в промышленности. 2013. № 6. С. 61.
6. Melero J.A., Clavero M.M., Calleja G., Garcia A., Miravalles R., Galindo T. // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. № 1. P. 707.
7. Fan X., Burton R., Austic G. // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2010. V. 46. № 5. P. 287.
8. Keshwani D.R., Cheng J.J. // *Bioresource Technology*. 2009. V. 100. № 4. P. 1515.
9. Guo F., Fang Z., Xu C.C., Smith Jr. R.L. // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2012. V. 38. № 5. P. 672.
10. Sannita E., Aliakbarian B., Casazza A.A., Perego P., Busca G. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. V. 16. № 8. P. 6455.
11. Lu Q., Li W.-Z., Zhu X.-F. // *Energy Conversion and Management*. 2009. V. 50. № 5. P. 1376.
12. Demirbas A. // *Energy Conversion and Management*. 2008. V. 49. № 1. P. 125.
13. Melero J.A., Bautista L.F., Morales G., Iglesias J., Sánchez-Vázquez R. // *Chem. Engin. J.* 2010. V. 161. № 3. P. 323.
14. Demirbas A. // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2005. V. 31. № 5–6. P. 466.
15. Lima D.G., Soares V.C.D., Ribeiro E.B., Carvalho D.A., Cardoso É.C.V., Rassi F.C., Mundim K.C., Rubim J.C., Suarez P.A.Z. // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004. V. 71. № 2. P. 987.
16. Fortes I.C.P., Baugh P.J. // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004. V. 72. № 1. P. 103.
17. Wiggers V.R., Meier H.F., Wisniewski Jr. A., Chivanga Barros A.A., Wolf Maciel M.R. // *Bioresource Technology*. 2009. V. 100. № 24. P. 6570.
18. Twaiq F.A., Zabidi N.A.M., Bhatia S. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1999. V. 38. № 9. P. 3230.
19. Sang O.Y., Twaiq F.A., Zakaria R., Mohamed A.R., Bhatia S. // *Energy Sources*. 2003. V. 25. № 9. P. 859.
20. Twaiq F.A., Mohamed A.R., Bhatia S. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. V. 64. № 1–3. P. 95.
21. Ooi Y.-S., Zakaria R., Mohamed A.R., Bhatia S. // *Applied Catalysis A: General*. 2004. V. 274. № 1–2. P. 15.
22. Twaiq F.A., Mohamad A.R., Bhatia S. // *Fuel Processing Technology*. 2004. V. 85. № 11. P. 1283.
23. Maher K.D., Bressler D.C. // *Bioresource Technology*. 2007. V. 98. № 12. P. 2351.
24. Benson T.J., Hernandez R., French W.T., Alley E.G., Holmes W.E. // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009. V. 303. № 1–2. P. 117.
25. Ong Y.K., Bhatia S. // *Energy*. 2010. V. 35. № 1. P. 111.
26. Bielansky P., Weinert A., Schönberger C., Reichhold A. // *Fuel Processing Technology*. 2011. V. 92. № 12. P. 2305.
27. Okuhara T., Fujiyama Y. // Pat. 2007-153924 (JP). 2007.
28. Wormsbecher R., Sutovich K. // Pat. WO/2010/068255. 2010.
29. Marker T.L. // Pat. 7868214 (US). 2011.
30. Доронин В.П., Сорокина Т.П. // Российский хим. журн. 2007. Т. LI. № 4. С. 23.
31. Immer J.G., Kelly M.J., Lamb H.H. // *Applied Catalysis A: General*. 2010. V. 375. № 1. P. 134.
32. Bernas H., Eränen K., Simakova I., Leino A.-R., Kordás K., Myllyoja J., Mäki-Arvela P., Salmi T., Murzin D. Yu. // *Fuel*. 2010. V. 89. № 8. P. 2033.
33. Stuart B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* Chippenham: John Wiley & Sons. Ltd. 2004. 224 p.
34. Raseev S. *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*. N.Y: Marcel Dekker, Inc. 2003. 920 p.
35. Chen H., Wang Q., Zhang X., Wang L. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. V. 166–167. P. 327.

36. *Войцеховский Б.В., Корма А.* Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика. М.: Химия, 1990. 152 с.
37. *Смидович Е.В.* Технология переработки нефти и газа. Ч. 2-я. Деструктивная переработка нефти и газа. М.: Химия, 1968. 376 с.
38. *Guerzoni F.N., Abbot J.* // Applied Catalysis A: General. 1993. V. 103. № 2. P. 243.
39. *Mostad H.B., Riis T.U., Ellestad O.H.* // Applied Catalysis. 1990. V. 63. № 1. P. 345.
40. *Townsend A.T., Abbot J.* // Applied Catalysis A: General. 1992. V. 90. № 2. P. 97.
41. *Corma A., Ortega F.J.* // J. of Catalysis. 2005. V. 233. № 2. P. 257.
42. *Slagtern Å., Dahl I.M., Jens K.J., Myrstad T.* // Applied Catalysis A: General. 2010. V. 375. № 2. P. 213.
43. *Al-Sabawi M., de Lasa H.* // Fuel. 2012. V. 96. P. 511.
44. *Haag W.O., Dessau M.R.* // In Proc. 8th Int. Cong. Catalysis, Berlin. 1984. V. 2. P. 305.
45. *Dupain X., Costa D.J., Schaverien C.J., Makkee M., Moulijn J.A.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2007. V. 72. № 1–2. P. 44.