

УДК 665.658.6

ГИДРООЧИСТКА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ Ni–Mo/Al₂O₃-катализаторах

© 2016 г. Н. Н. Томина, Н. М. Максимов, П. С. Солманов, И. И. Занозина¹, А. А. Пимерзин

Самарский государственный технический университет

¹ОАО “Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке”, Новокуйбышевск

E-mail: tominann@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.04.2016 г.

Исследовано влияние введения P₂O₅ в Ni–Mo/Al₂O₃-катализаторы на их активность в процессе гидроочистки вакуумного газойля. В качестве носителя использовали γ-Al₂O₃, приготовленный из порошка гидроксида алюминия Al(OH)₃ марки TH-100 (фирма “Sasol”). Исследования каталитических свойств синтезированных катализаторов проводили в условиях проточной установки под давлением водорода в процессе гидроочистки вакуумного газойля. Определяли содержание серы, полициклических ароматических углеводородов, групповой углеводородный состав и коксумость сырья и гидрогенизатов. Катализаторы после испытания исследованы с применением метода дифференциального термического анализа в сочетании с термогравиметрией (ДТА-ТГА) показано влияние количества вводимого модификатора на каталитическую активность и содержание кокса на катализаторах.

Ключевые слова: гидроочистка, катализаторы, модифицирование, оксид фосфора, вакуумный газойль.

DOI: 10.7868/S002824211605018X

Одним из путей повышения активности катализаторов гидроочистки является введение в их состав неорганических модификаторов. В качестве модифицирующих добавок предложено множество разнообразных соединений различных элементов. Модифицирование носителя катализаторов гидроочистки преследует различные цели, например изменение кислотно-основных свойств каталитической системы. Увеличение или уменьшение общей, брэнстедовской или льюисовской кислотности ведет к изменению числа гидроксильных групп [1], а также к изменению силы взаимодействия предшественников активной фазы с поверхностью носителя [1–3], однородности их распределения [4], изменению морфологии сульфидной фазы [1, 5–9]. Увеличение кислотности носителя приводит также к росту глубины протекания реакций гидродеазотирования [10, 11], гидрирования [5, 10, 14] и гидродесульфуризации [3, 14]. Один из наиболее изученных и часто предлагаемых модификаторов – фосфор (до 10 мас. % P₂O₅) [6–9]. Введение P₂O₅ приводило к увеличению дисперсности MoS₂, что положительным образом влияло на каталитическую активность в реакциях гидродеазотирования (ГДА) и гидрирования [8, 9]. По мнению авторов [9], введение P₂O₅ приводило к формированию многослойных пакетов MoS₂, что повышало каталитическую активность в реакции ГДС.

Введение соединений фосфора в оксид алюминия изменяет число OH-групп поверхности Al₂O₃, влияет на прочность связи носителя и предшественника активной фазы катализатора и, как следствие, на его активность. Большинство случаев использования модифицирующих добавок, в том числе фосфора, сочетаются с наиболее известными и часто используемыми соединениями – прекурсорами Mo(W)S₂ и Co(Ni)S – а именно парамолибдатом (паравольфраматом) аммония и азотнокислыми солями Co и Ni. Работы, в которых применяли бы модифицирование с одновременным использованием альтернативных предшественников активной фазы (например, гетерополикислот), практически отсутствуют. Это обуславливает актуальность исследований одновременного модифицирования и использования гетерополикислот (ГПК) в качестве предшественника активной фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов. В качестве носителя для катализаторов использовали γ-Al₂O₃, приготовленный из порошка Al(OH)₃ Sasol TH-100. Его смешивали с водой, подкисленной HNO₃ (pH = 3). Получающийся псевдогель гидроксида алюминия формовали через фильеру, получали экструдаты, сушили их при температурах 60, 80, 110°C

Таблица 1. Содержание компонентов в Ni–Mo/P–Al₂O₃ катализаторах

Обозначение катализатора	Содержание в катализаторе, мас. %		
	MoO ₃	NiO	P ₂ O ₅ *
NiMo/P(0)	18.2	4.7	–
NiMo/P(0,5)	18.6	4.9	0.5
NiMo/P(1)	18.7	4.9	1.0
NiMo/P(2)	18.4	4.8	2.0
NiMo/P(5)	18.4	4.8	5.0

* Содержание P₂O₅ указано в % на Al₂O₃.

по 2 ч, далее продолжали нагрев со скоростью 1°C/мин до 550°C и прокаливали в течение 2 ч. Экструдаты измельчали до фракции 0.5–0.25 мм. Полученный носитель имел следующие характеристики пористой структуры: $S_{\text{ВЕТ}} = 205 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0.682 \text{ см}^3/\text{г}$, $R_{\text{эф}} = 48 \text{ \AA}$. Пористую структуру носителя определяли методом низкотемпературной 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 десорбционной кривой с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда (ВНН) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.99$.

Носители были модифицированы фосфором путем пропитки раствором ортофосфорной кислоты (х. ч.) по влагоемкости с последующими сушкой при температурах 60, 80, 110°C по 2 ч и прокаливанием при 550°C в течение 2 ч. С использованием синтезированных носителей была приготовлена серия образцов катализаторов (содержание P₂O₅ до 5 мас. % в расчете на Al₂O₃, табл. 1).

Катализаторы готовили методом пропитки носителя по влагоемкости совместным раствором соединений–предшественников активных компонентов (Mo и Ni). Применяли следующие соединения активных компонентов: фосфорномолибденовая кислота $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), карбонат никеля (ч. д. а.), комплексообразователь – лимонная кислота. Сушку приготовленных катализаторов проводили при температурах 60, 80, 110°C в течение 2 ч. Для определения содержания оксидов металлов, показателей пористой структуры и кислотности методом термопрограммируемой десорбции (ТПД) аммиака часть приготовленных катализаторов прокаливали 2 ч при 550°C.

Определение физико-химических характеристик катализаторов. Определение содержания Mo и Ni в катализаторах осуществляли рентгенофлуоресцентным методом. Калибровки по элементам

проведены по сертифицированным образцам. Полученные в оксидной форме катализаторы перед проведением каталитических испытаний подвергали сульфидированию с целью перевода оксидов активных металлов в сульфидную форму.

Кислотность оксидных предварительно прокаленных катализаторов исследовали методом ТПД аммиака на анализаторе TPDRO 1100. Адсорбцию NH₃ проводили в токе смеси газов NH₃/N₂ (1 : 1 об. %), предварительно осушенных на колонке с NaOH. В течение 30 мин образец достигает полного насыщения аммиаком. На стадии десорбции нагрев в токе гелия (30 мл/мин) со скоростью 8°C/мин. Диапазон температур десорбции 25–1000°C.

Термоаналитические исследования катализаторов после испытания проводили на дериватографе Netzsch STA 449F3 в температурном диапазоне 30–600°C при скорости нагрева 10°C/мин, среда – воздух.

Определение каталитической активности. В качестве сырья использовали вакуумный газойль с пределами выкипания 342–487°C, содержанием серы 2.07 мас. %, суммарным содержанием би- и трициклических ароматических углеводородов (УВ) по данным УФ-спектроскопии – 9.61 мас. %.

Сульфидирование катализаторов проводили непосредственно в реакторе гидрогенизационной проточной установки в токе H₂S/H₂ = 70/30 об. % под давлением 0.11 МПа в течение 2 ч при температуре 500°C. Определение каталитической активности проводили при условиях: температура 360, 390 и 420°C, давление водорода 5.0 МПа, объемная скорость подачи сырья 1.0 ч⁻¹, отношение водорода к сырью 1000 : 1 нл/л сырья. Загрузка катализатора (фракция 0.50–0.25 мм) 27 см³. Температуру в реакторе поддерживали с точностью ±1°C; давление ±0.1 МПа; расход сырья ±0.2 мл/ч; расход водорода ±0.2 л/ч. Схема установки показана на рис. 1.

Сырье подается насосом 4 из бюретки 3 и перед реактором смешивается с водородом из баллона 1. Давление на входе в реактор регулируется редуктором 2, давление при этом контролируется манометром 5. Газосырьевую смесь направляли в реактор 6, затем охлаждалась водяным холодильником 7 и подавали в сепаратор высокого давления 9. Газы реакции, отделенные в сепараторах 9–10, проходили через фильтр 8, редуктор 12. Измерение расхода газов проводилось ротаметром 13, изменение расхода водорода – редуктором 12. Контроль процесса отбора проб осуществляли манометром 11. Отбор проб производился 1 раз в 30 мин. Предреактор для сульфидирования катализатора 20 представляет собой трубчатую печь, в которую загружали элементную серу, перемешанную с частицами промышленного CoMo/Al₂O₃-катализа-

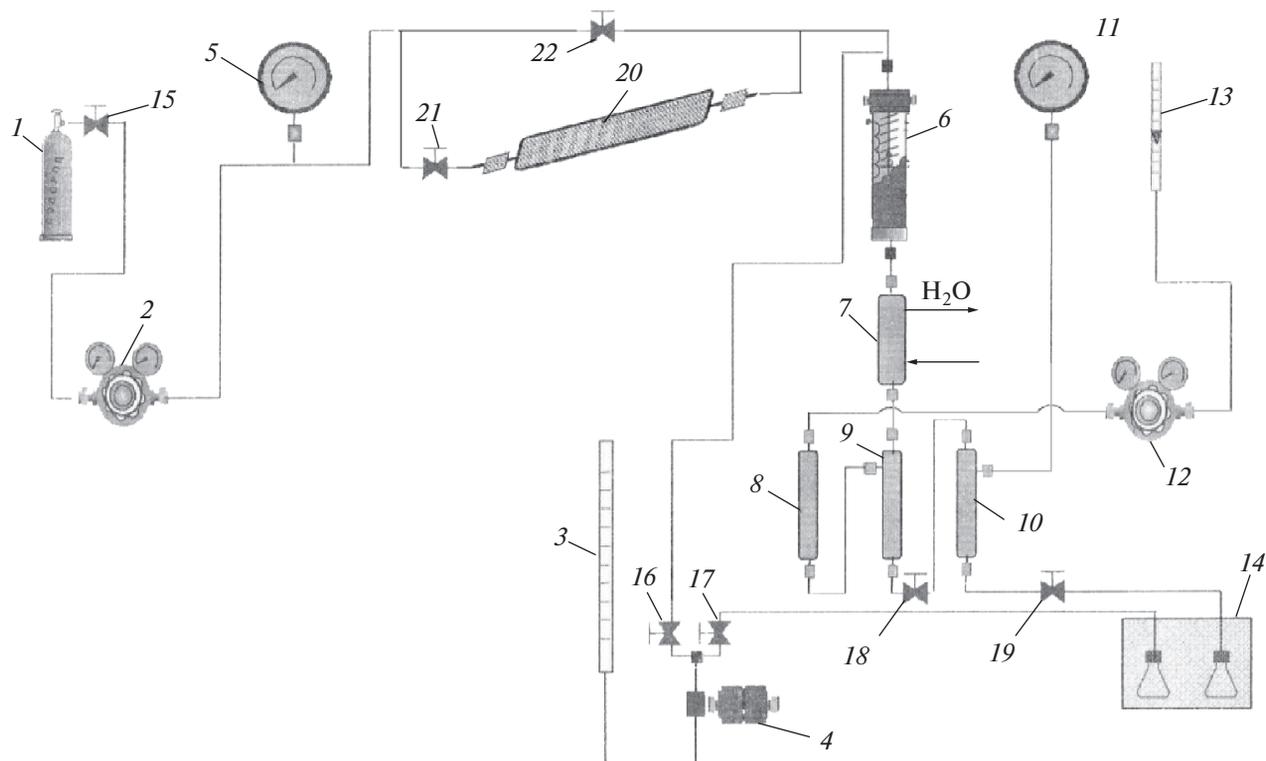


Рис. 1. Схема проточной установки под давлением водорода: 1 – баллон с водородом, 2 – редуктор, 3 – бюретка с сырьем, 4 – насос, 5 – манометр, 6 – реактор, 7 – холодильник, 8 – фильтр, 9, 10 – сепараторы высокого давления, 11 – манометр, 12 – редуктор, 13 – ротаметр, 14 – пробоприемник, 15–19, 21–22 – вентили, 20 – предреактор для сульфидирования катализатора.

тора гидроочистки. При нагревании в токе H_2 происходит образование H_2S . Концентрация H_2S в H_2 была постоянной до полного срабатывания серы.

Поскольку исследование закономерностей реакций в гетерогенных процессах катализа допустимо только при условии протекания исследуемых реакций в кинетической области, необходимо было определить область протекания реакции для выбранных параметров процесса и гидродинамических условий реактора. Для этих целей был использован тест Мадонн–Бударта. Этот способ предпола-

гает наличие, по меньшей мере, двух образцов катализатора с различным содержанием активного компонента. В случае отсутствия диффузионных затруднений, константы скорости соответствующих, структурно нечувствительных реакций, нормализованные на количество активного компонента должны быть близки, а в идеальном случае – равны [15]. Результаты теста Мадонн–Бударта представлены в табл. 2.

Как следует из данных, представленных в табл. 2, до температуры $360^\circ C$ включительно диффузион-

Таблица 2. Результаты теста Мадонн–Бударта

Содержание металлов	Катализаторы	
	$Ni_6-PMo_{12}/\gamma-Al_2O_3$	$Ni_6-PMo_{12}/\gamma-Al_2O_3$
Mo	17.2	13.6
Ni	4.7	3.3
Температура, $^\circ C$	Константы скорости реакций ГДС, нормализованные на количества моль металлов (Mo + Ni) в образце катализатора, $k_{ГДСН}/1000, ч^{-1} г^{-1} моль^{-1}$	
360	1.35	1.44
390	2.34	2.41

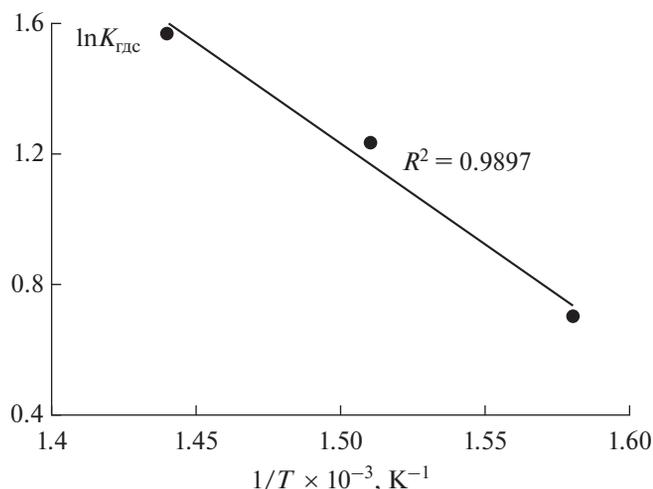


Рис. 2. Линеаризованные в Аррениусовых координатах константы скоростей реакций ГДС.

ные ограничения для системы полностью отсутствуют.

Для определения области протекания реакций при температуре 420°C рассчитанные константы скорости реакции были линеаризованы в координатах “ $\ln k_{ГДС} - 1/T$ ”, что представлено на рис. 2. Уровень достоверности аппроксимации линейного тренда 0.9897. Как следует из отсутствия изломов на графике, реакции ГДС вакуумного газойля протекают в одной области. Это подтверждает тот факт, что вся исследуемая температурная область процесса является кинетической.

Также проведены предварительные исследования, показывающие, что при уменьшении размера частиц катализатора до 0.25–0.075 мм не происходит изменения наблюдаемой каталитической активности (рис. 3), которую оценивали по конверсии серосодержащих соединений:

$$\text{Степень ГДС} = \frac{C(S)_c - C(S)_r}{C(S)_c} \times 100\%,$$

где $C(S)_c$ – содержание серы в исходной нефтяной фракции, мас. %; $C(S)_r$ – содержание серы в гидрогенизате, мас. %. Это подтверждает протекание процесса в кинетической области на частицах катализатора 0.50–0.25 мм.

Определение физико-химических свойств вакуумного газойля и гидрогенизатов. Сероводород из гидрогенизатов удаляли 15-минутным барботированием пробы инертным газом (N_2) при температуре 90°C. Определение содержания общей серы проводили с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Shimadzu EDX800HS. Количественное определение ПАУ осуществляли на спектрофотометре Shimadzu UV-1700, отдельно определяли содержание бициклических (БАУ) и трициклических (ТАУ) ароматических УВ. Оптические плотно-

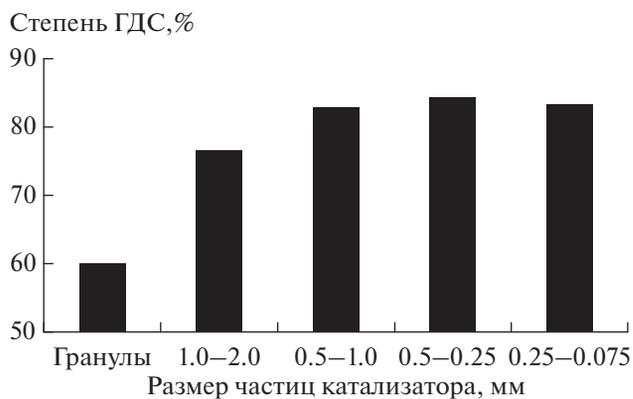


Рис. 3. Зависимость каталитической активности от размера частиц катализатора.

сти D раствора вакуумного газойля и гидрогенизатов в n -гептане (х. ч.) измеряли на характеристических длинах волн 225, 230, 255 и 375 нм. Содержание нафталиновых (C_H), фенантроновых (C_Φ) и антраценовых (C_A) УВ (мас. %) рассчитывали в соответствии с [16] по формулам:

$$C_H = 0.153 \left(\frac{K_{225} + K_{230}}{2} \right) - 0.048K_{255} + 0.347K_{375},$$

$$C_\Phi = -0.009 \left(\frac{K_{225} + K_{230}}{2} \right) + 0.332K_{255} - 5.64K_{375},$$

$$C_A = 2.77K_{375},$$

где $K = \frac{D_x}{C_0 l}$ – удельный коэффициент погашения, л/(г см), x – 225, 230, 255, 375 нм – длина волны, D_x – оптическая плотность раствора продукта в n -гептане (изооктане); C_0 – концентрация раствора продукта в n -гептане (изооктане), г/л; $l = 1.0$ см – длина кюветы.

Поглощение на полосе 375 нм для всех продуктов отсутствовало, что говорит об отсутствии антраценовых УВ.

Групповой углеводородный состав определяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ) на силикагеле марки АСК по методике СвНИИ НП [17]. УВ подразделяли по показателю преломления на группы: парафино-нафтеновые УВ ($n_D^{20} < 1.4900$); легкие ($n_D^{20} = 1.4900 - 1.5100$), средние ($n_D^{20} = 1.5100 - 1.5300$), тяжелые ($n_D^{20} > 1.5300$) ароматические УВ; смолистые соединения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из данных, приведенных в табл. 3, удельная площадь поверхности катализатора при введении в носитель 5 мас. % P_2O_5 изменяется в

пределах погрешности определения (до 5 отн. %), изменение $R_{эф}$ составляет 3 отн. %.

Эти различия не могут служить причиной повышения $k_{ГДС}$. Наиболее заметное изменение среди измеренных величин наблюдается для величины удельного объема пор. Однако объем пор не оказывает непосредственного влияния на внутреннюю диффузию (и на активность). Возможно, этим объясняется практически полное отсутствие в литературе работ, посвященных исследованию этого влияния, в то время как влияние площади поверхности и диаметра пор исследовано очень подробно.

Как следует из данных, представленных в табл. 1, все синтезированные образцы содержали примерно одинаковые количества металлов. Это дает возможность сравнивать их активность в зависимости от содержания P_2O_5 в носителе при прочих равных условиях. Для оценки активности катализаторов в гидродесульфуризации (ГДС) использовалась $k_{ГДС}$, которая вычислялась в модели 1 порядка [18] по формуле:

$$k_{ГДС} = W \ln \left(\frac{C_c}{C_n} \right),$$

где W – объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$, C_c – содержание серы в сырье, C_n – содержание серы в продуктах реакции, мас. %.

Активность катализаторов в реакции гидрирования оценивали по конверсии полициклических

Таблица 3. Характеристика пористой структуры катализаторов

Катализатор	NiMo/P(0)	NiMo/P(5)
Содержание P_2O_5 , мас. %	–	5.0
S , $м^2/г$	89	84
$R_{эф}$, Å	87	89
V , $см^3/г$	0.387	0.324

ароматических УВ (ПАУ) в процентах от исходного содержания. На рис. 4 приведены результаты испытания каталитической активности в гидроочистке вакуумного газойля.

Как видно из представленных данных, максимальную активность в ГДС проявляет катализатор, содержащий 2 мас. % P_2O_5 . Содержание серы в пробе гидрогенизата при этом составляет 0.179 мас. %, содержание ПАУ – 4.31 мас. %.

Минимальное содержание ПАУ по данным УФ-спектроскопии наблюдается в гидрогенизате, полученном на катализаторе, не содержащем P_2O_5 , и составляет 3.55 мас. %.

Данные по групповому углеводородному составу гидрогенизатов приведены в табл. 4 и на рис. 5. Данные, полученные с использованием ЖАХ, подтверждают выводы относительно гидрирующей ак-

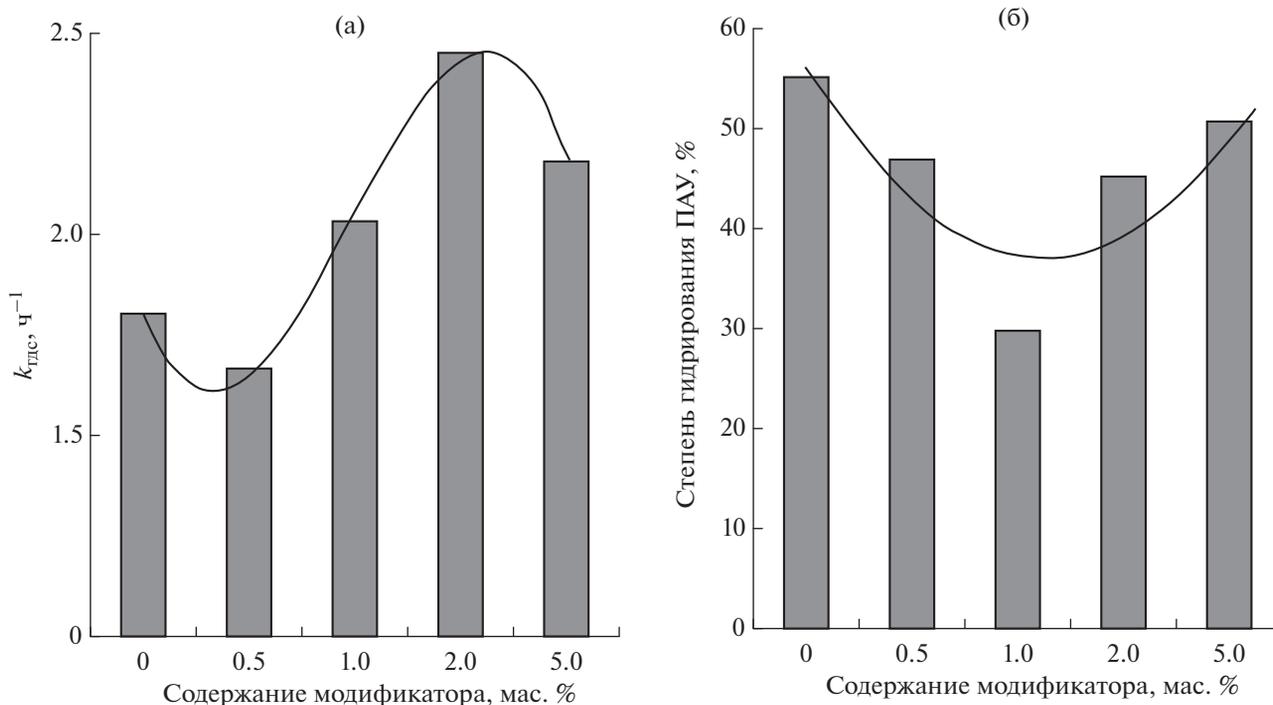


Рис. 4. Зависимость $k_{ГДС}$ ВГ (а) и степени гидрирования ПАУ ВГ (б) от содержания P_2O_5 для NiMo-катализаторов (360°C).

Таблица 4. Результаты определения группового углеводородного состава

Показатель	Гидрогенизаты, полученные при температуре 360°C на катализаторах:					
	ВГ	P ₂ O ₅ 0%	P ₂ O ₅ 0.5%	P ₂ O ₅ 1%	P ₂ O ₅ 2%	P ₂ O ₅ 5%
1. Коксуемость (ГОСТ 19932-99)	0.09	менее 0.01	менее 0.01	менее 0.01	менее 0.01	менее 0.01
2. Углеводороды, мас. % алкано-циклоалкановые	57.5	73.5	66.4	62.6	67.2	57.1
легкие ароматические	9.8	4.8	7.8	3.7	4.0	12.0
средние ароматические	4.2	4.2	6.7	4.7	6.4	8.0
тяжелые ароматические	26.6	16.3	18.4	27.9	21.6	21.8
смолистые	1.9	1.2	0.7	1.1	0.8	1.1

тивности катализаторов, сделанные по данным УФ- спектроскопии.

Гидрирующую активность можно охарактеризовать также суммарным выходом алкано-циклоалкановых и легких ароматических углеводородов, а также суммарным выходом тяжелых ароматических и смолистых соединений (рис. 5). Минимальная гидрирующая активность и в этом случае наблюдается для катализатора, содержащего 1 мас. % P₂O₅. В целом с повышением содержания P₂O₅ в катализаторах их гидрирующая активность уменьшается. Аналогичный характер зависимости получен в работе [19]. Авторы объясняют данное явление структурными особенностями поверхности модифицированного катализатора.

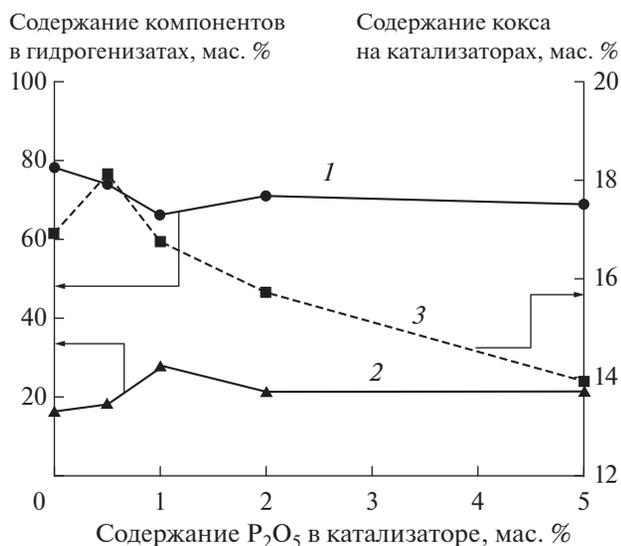


Рис. 5. Зависимость группового углеводородного состава гидрогенизатов и содержания кокса на катализаторах от содержания P₂O₅: 1 – суммарное содержание алкано-циклоалкановых и легких ароматических УВ; 2 – суммарное содержание тяжелых ароматических и смолистых соединений; 3 – содержание кокса на катализаторах.

После испытания закоксованные катализаторы были исследованы с применением ДТА-ТГА. Результаты приведены на рис. 5 и 6. Экзотермические пики на кривой термогравиметрического анализа с максимумами в области 319–336°C относятся к окислению сульфидной серы, пики с максимумами в области 400–410°C связаны с окислением кокса. При окислении как серы, так и кокса наблюдается потеря массы катализатора. Однако при окислении сульфидов Mo и Ni происходит замещение серы кислородом, при этом степень окисления металлов меняется, что не дает возможности связать потерю массы с однозначным изменением химического состава. Второй экзотермический пик однозначно связан с окислением кокса и удалением его с поверхности катализатора. Переменным составом кокса в данном случае можно пренебречь. Содержание кокса проходит через максимум при содержании P₂O₅ в катализаторе 0.5%. Минимальное содержание кокса наблюдается в катализаторе с 5 мас. % P₂O₅.

Было показано, что катализаторы гидроочистки, нанесенные на кислотные носители, имеют высокую гидрирующую активность. Однако, авторами исследования [20] было показано, что нежелательно использование для синтеза катализаторов гидроочистки вакуумных фракций носителей, имеющих избыточное число сильных Льюисовских центров. Ускорение гидрирования при использовании кислотных носителей объясняется обратимым спилловером водорода, что благоприятствует адсорбции ароматических колец, и активации S–H-групп сульфида [21]. При одинаковой дисперсности сульфидной фазы, которая отвечает за гидрирование, разная кислотность носителей, тем не менее приводит к разной глубине гидрирования, по-видимому, за счет электронных эффектов [22]. Кислотность носителя оказывает влияние на взаимодействие октаэдрически координированного комплекса Mo–O и оксида алюминия [23]. Кислотность носителя влияет на кислотность катализатора в оксидной форме. Это, в свою очередь, проявляется на стадии суль-

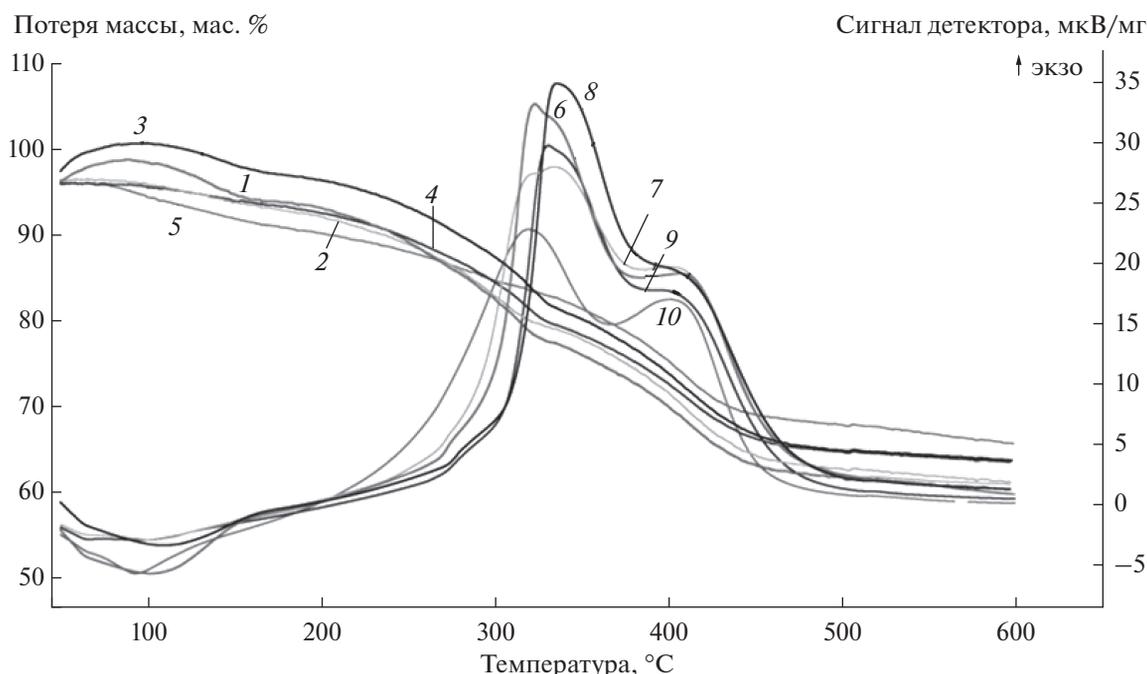


Рис. 6. Результаты термоаналитических исследований NiMo-катализаторов, модифицированных фосфором. Потеря массы: 1 – NiMo/P(0); 2 – NiMo/P(0,5); 3 – NiMo/P(1); 4 – NiMo/P(2); 5 – NiMo/P(5). Дериватограммы: 6 – NiMo/P(0); 7 – NiMo/P(0,5); 8 – NiMo/P(1); 9 – NiMo/P(2); 10 – NiMo/P(5).

фидирования, и влияет на морфологию, электронные свойства и активность сульфидного катализатора.

При введении P_2O_5 в носитель меняется его кислотность. После нанесения активных компонентов кислотность прокаленного оксидного катализатора также изменяется по сравнению с немодифицированным катализатором, что, в свою очередь, может приводить к изменению характеристик сульфидной фазы и в целом к изменению активности катализатора. Введение оксида фосфора в количестве 0,5 мас. % приводит к уменьшению числа кислотных центров оксидного катализатора, десорбирующих NH_3 , в интервале температур от 550 до 820°C (рис. 7). При этом формируются новые кислотные центры десорбирующие NH_3 в интервале температур от 180 до 550°C. Общее количество моль десорбируемого NH_3 во всем интервале температур сравнимо для всех катализаторов NiMo/P(0–5). Введение оксида фосфора в количестве 5 мас. % приводит к увеличению общей кислотности образца за счет роста числа центров, десорбирующих NH_3 в интервале 550–820°C, т.е. сильных кислотных центров.

Показано, что сульфидные фазы отражают характеристики оксидной фазы, в частности, дисперсность и кислотные свойства [24]. Адсорбция сложных серосодержащих органических соединений осуществляется на льюисовских центрах адсорбции и является конкурирующей с азотор-

ганическими соединениями и ПАУ. При наличии малого числа центров адсорбции реакции ГДС протекают в незначительной степени, однако в меньшей степени подавляются реакции с участием азоторганических соединений и ПАУ. Этим обусловлено наличие первого минимума активности в случае ГДС вакуумного газойля (рис. 4а).

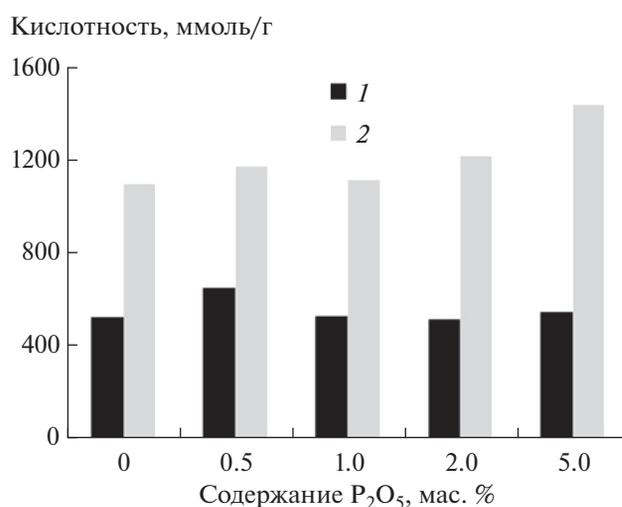


Рис. 7. Зависимость концентрации слабых кислотных центров (1) и сильных кислотных центров (2), ммоль/г катализатора, от содержания P_2O_5 в носителе.

При повышении содержания P_2O_5 происходит рост силы центров, который, судя по результатам активности (рис. 4а), имеет оптимальное значение для реакций ГДС ВГ при содержании оксида фосфора 2 мас. %. Дальнейшее увеличение силы кислотных центров приводит к снижению ГДС активности (рис. 4а). Установление причины этого требует дальнейших дополнительных исследований.

Таким образом, нанесение модификатора – оксида фосфора в количестве 2–5 мас. % оказывает положительный эффект на протекание реакций гидросульфуризации и гидрирования. В гидроочистке вакуумного газойля максимальной ГДС активности соответствует NiMo/P(2) образец.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.” (соглашение № 14.577.21.0140 от 28.11.2014, уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок (проекта) – RFMEFI57714X0140) в организации-исполнителя ФГБОУ ВО “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. *Usman U., Takaki M., Kubota T., Okamoto Y.* // Appl. Catal. 2005. V. 286. P. 148.
2. *Li G., Li W., Zhang M., Tao K.* // Appl. Catal. 2004. V. 273. P. 233.
3. *Saih Y., Segawa K.* // Catal. Today. 2003. V. 86. P. 61.
4. *Damyanova S., Dimitrov L., Petrov L., Grange P.* // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 214. P. 68.
5. *Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J., Kotlyar L.* // Appl. Catal. 2005. V. 294. P. 80.
6. *Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J.* // J. Mol. Catal. 2005. V. 234. P. 169.
7. *Huirache-Acuna R., Pawelec B., Rivera-Munoz E., Nava R., Espino J., Fierro J.L.G.* // Appl. Catal. 2009. V. 92. P. 168.
8. *Liu Ch., Yu Y., Zhao H.* // Fuel Proc. Tech. 2004. V. 86. P. 449.
9. *Usman U., Yamamoto T., Kubota T., Okamoto Y.* // Appl. Catal. 2007. V. 328. P. 219.
10. *Ding L., Zhang Z., Zheng Y., Ring Z., Chen J.* // Appl. Catal. 2006. V. 301. P. 241.
11. *Kunisada N., Choi K.-H., Korai Y., Mochida I., Nakano K.* // Appl. Catal. 2005. V. 279. P. 235.
12. *Li X., Wang A., Sun Zh., Li Ch., Ren J., Zhao B., Wang Y., Chen Y., Hu Y.* // Appl. Catal. 2003. V. 254. P. 319.
13. *Ferraz G.A.Sh., Zotin F.M.Z., Araujo L.R.R., Zotin J.L.* // Appl. Catal. 2010. V. 384. P. 51.
14. *Hedroire C.-E., Cadot E., Villain F., Davidson A., Louis C., Breyse M.* // Appl. Catal. 2006. V. 306. P. 165.
15. *Ioan B., Miyazaki A.* // Aika App. Cat. 2005. V. 59. P. 72.
16. *Сирюк А.Г., Зимина К.И.* // ХТТМ. 1963. № 2. С. 52.
17. *Дискина Д.Е., Шабалина Т.Н., Занозина И.И., Тыщенко В.А.* Хроматографические и термоаналитические исследования масел и рабочих жидкостей. Самара: ОФОРТ, 2011. 160 с.
18. *Sundaramurthy V., Dalai A.K., Adjaye J.* // Applied Catalysis A: General. 2006. V. 311. P. 155.
19. *Maity S.K., Ancheyta J., Rana M.S., Rayo P.* // Catalysis Today. 2005. V. 109. P. 42.
20. *Dugulan A.I., van Veen J.A.R., Hensen E.J.M.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2013. V. 142. P. 178.
21. *Kunisada N., Ki-Hyook C., Korai Y., Mochida I.* // Applied Catalysis A: General. 2004. V. 260. P. 185.
22. *Ferraza S.G.A., Zotina F.M.Z., Araujo L.R.R., Zotin J.L.* // Applied Catalysis A: General. 2010. V. 384. P. 51.
23. *Kunisada N., Choi K.-H., Korai Y., Mochida I., Nakano K.* // Applied Catalysis A: General. 2005. V. 279. P. 235.
24. *Scheffer B., Jonge J.C.M., Arnoldy P., Moulijn J.A.* // Bull. Chim. Belg. 1984. V. 93. P. 751.