

УДК 54.057

ГЛУБОКИЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МЕЗОПОРИСТОМ КАТАЛИЗАТОРЕ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ZSM-5

© 2017 г. Ж. Л. Лиу, И. Д. Ванг, Р. Жанг, Х. И. Лиу, З. С. Лиу, Кс. Х. Менг*

Китайский нефтяной институт, Ключевая государственная лаборатория по переработке тяжелой нефти, Пекин, Китай

*E-mail: mengxh@cup.edu.cn

Поступила в редакцию 25.03.2016 г.

Проведен сравнительный анализ каталитического крекинга модельных соединений — легких углеводородов (гексен-1, *n*-октан, изооктан, этилциклогексан и этилбензол) — на мезопористом катализаторе на основе цеолита ZSM-5 с использованием лабораторной установки с реактором с неподвижным слоем катализатора. Исследовано влияние температуры реакции и среднечасовой массовой скорости (WHSV) на степень превращения исходных соединений и выход этилена и пропилена. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что рост температуры реакции приводит к монотонному увеличению степени превращения исходных соединений. Так, для гексена-1 степень превращения была близка к 100% при температуре выше 660°C, суммарный выход этилена и пропилена для *n*-октана, изооктана и этилциклогексана непрерывно возрастал, в то время как в случае гексена-1 и этилбензола зависимость выхода продуктов от температуры реакции носила экстремальный характер и имела максимум при определенной температуре. С ростом величины WHSV суммарный выход этилена и пропилена для крекинга этилбензола непрерывно увеличивался, в то время как для других модельных соединений непрерывно снижался. Показано, что максимальная степень превращения была достигнута при крекинге гексена-1, чуть меньшие значения были получены для *n*-октана и этилциклогексана, а изооктан и этилбензол показали наихудшие результаты с точки зрения конверсии.

Ключевые слова: каталитический крекинг, легкие углеводороды, этилен, пропилен, модельные соединения.

DOI: 10.7868/S0028242117020125

Этилен и пропилен являются важным базовыми органическими соединениями, используемыми в различных производствах в качестве сырья [1–3]. Пиролиз — основной процесс производства этилена и пропилена — характеризуется высоким потреблением энергии. Соотношение пропилен/этилен (P/E) на выходе в значительной степени зависит от типа сырья [4–6]. Производственная емкость пиролиза не позволяет удовлетворять растущие мировые потребности в легких олефинах, особенно в пропилене [7–9].

Каталитический крекинг углеводородов имеет ряд преимуществ, в том числе низкое энергопотребление, высокий выход олефинов и высокое отношение P/E (по сравнению с пиролизом) [10, 11]. В каталитическом крекинге широко используются цеолитные катализаторы. Среди них катализатор ZSM-5, позволяющий получить заметно более высокие выходы легких олефинов по сравнению с остальными [12–17].

Существует несколько методов приготовления цеолита ZSM-5, включающих в себя преимуще-

ственно гидротермальный [18] и сольвотермальный синтез [19], метод конверсии сухого геля [20], а также ионотермальный [21] и безрастворный синтез [22]. Разнообразие методов приготовления катализаторов на основе ZSM-5 позволяет подробно изучить возможность получения катализатора крекинга. Исходное сырье каталитического крекинга, в основном, включает в себя легкие и тяжелые углеводороды [23–28]. При этом легкие углеводороды с точки зрения сырья характеризуются высоким выходом олефинов и низкой скоростью закоксовывания. Нафта представляет собой важное сырье каталитического крекинга, поскольку в ее состав входят легкие углеводороды: алканы, алкены, нафтены, ароматические соединения.

О. Мураза (Muraza) с сотр. [29] изучали процесс получения пропилена в каталитическом крекинге *n*-гексана с использованием высокоактивного катализатора на основе молекулярных сит МТТ с иерархической структурой пор и добились соотношения P/E = 2.5. Кинетика каталитиче-

Таблица 1. Физико-химические свойства катализатора

Параметр	Значение
Диаметр, мм	2.0
Длина, мм	2.5
Плотность частиц, г/см ³	1.274
Насыпная плотность, г/см ³	0.754
Мольное отношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ^a	33.6
Удельная площадь поверхности, м ² /г	371
Общий объем пор, см ³ /г	0.38
Объем мезопор, см ³ /г	0.24

^a Измерено с помощью РФА.

ского крекинга *n*-гексана с использованием цеолита MF1 в диапазоне температур от 475°C до 650°C рассмотрена в работе Ю. Накасаки (Nakasa) с сотр. [30]. Авторы работы обнаружили, что энергия активации при высоких температурах (550–650°C) превышала энергию активации при более низких температурах (475–550°C) [30]. А. Корма (Corma) с сотр. изучали влияние пара на каталитический крекинг *n*-гептана. Хотя присутствие пара отрицательно сказывалось на эффективности катализатора, наблюдали значительное снижение образования водорода, метана и прекурсоров кокса [31].

Большое число исследований посвящено вопросу эффективности каталитического крекинга легких углеводородов, но лишь небольшое их количество затрагивает сравнение эффективности каталитического крекинга различных соединений [32]. Систематические исследования этого вопроса внесут свой вклад в более глубокое понимание процесса, а также позволят развивать новые процессы и разрабатывать новые катализаторы.

В настоящей работе изучена эффективность каталитического крекинга различных модельных соединений, входящих в состав нефти и относящихся к различным классам органических соединений. Изучено влияние температуры реакции и среднечасовой массовой скорости (WHSV) на степень превращения исходных соединений и выход этилена и пропилена, а также на состав жидких продуктов. Проанализирована эффективность каталитического крекинга различных модельных соединений и произведено сравнение величин эффективности для них.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырье и катализатор. Использованные материалы: *n*-октан (AR, завод химических реактивов Tianjin Fuchen), изооктан (2,2,4-триметилпентан, 99%, Aladdin Industrial Corporation), гексен-1 (97%, Aladdin Industrial Corporation), этилцикло-

гексан (99%, Aladdin Industrial Corporation) и этилбензол (99.8%, Anhydrous Grade, Aladdin Industrial Corporation) были выбраны в качестве модельных соединений для алканов нормального строения, разветвленных алканов, алкенов, нафтенных и ароматических соединений, входящих в состав нефти, соответственно. Катализатор представлял собой мезопористый катализатор на основе цеолита ZSM-5, разработанный специально для крекинга легких углеводородов Китайским институтом нефти и описанный в [33, 34]. Основные физико-химические свойства катализатора приведены в табл. 1.

Аппаратура и методика эксперимента. Эксперименты по каталитическому крекингу легких углеводородов проводили в лабораторном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Аппарат включал в себя пять основных блоков: механизм подачи углеводородов и пара, зону реакции, систему контроля температуры, систему разделения продуктов и систему сбора. Реактор имел длину 40 см и диаметр 1.3 см.

Эксперименты проводили сериями. По 10 г катализатора помещали в реактор. Дистиллированную воду и сырье держали в отдельных сосудах и подавали с использованием разных насосов. Когда температура слоя катализатора достигала установленной величины, различное количество дистиллированной воды закачивали в нагреваемую камеру для образования пара, который затем поступал в реактор. Легкие углеводороды подавали в реактор, как только температура внутри реактора стабилизировалась. Реакция крекинга начиналась по мере того, как сырье попадало в контакт с катализатором. Как только температура в реакции снова стабилизировалась, начинали сбор газообразной и жидкой фракций и фиксировали время. Продукты реакции охлаждали и разделяли на газообразную и жидкую часть с использованием блоков разделения и сбора продуктов реакции. Жидкую пробу собирали в приемник конденсата, газообразную пробу – в приемник газообразных продуктов. Оборудование позволило получить высокую воспроизводимость и стабильность с величиной массового баланса более 97%.

Стабильность активности катализатора была верифицирована при среднечасовой объемной скорости 4.2 ч⁻¹ и массовом отношении углеводороды/пар (S/O), равном 0.36, с использованием гексена-1 в качестве сырья. Катализатор проявлял высокую активность и селективность по этилену и пропилену, а выход кокса на превышал 0.1 мас. % даже после того, как масса введенного гексена-1 превысила массу катализатора в 12.5 раз. В других экспериментах рабочая масса легких углеводородов была значительно ниже, чем масса гексена-1 в верификационном эксперименте, та-

ким образом, дезактивацией катализатора и выходом кокса можно пренебречь.

Аналитические методы. Газообразные пробы анализировали с использованием газового хроматографа Agilent 6890, снабженного капиллярной колонкой HP-PLLOT Al₂O₃ (50 м × 0.53 мм × 15 мкм), насадочной колонкой с молекулярными ситами 1.8 м × 1/8", насадочной колонкой с молекулярными ситами 3 м × 1/8", насадочной колонкой с полимерной фазой 1.8 м × 1/8", насадочной колонкой с полимерной фазой 0.9 м × 1/8", детектором по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Сбор и обработку данных осуществляли с использованием программного обеспечения ChemStation. На основании полученных данных рассчитывали объемные доли газообразных продуктов. Для пересчета объемных долей в массовый выход газообразных продуктов было использовано уравнение состояния идеального газа.

Жидкие пробы анализировали с использованием газового хроматографа SP 3420, снабженного капиллярной колонкой PONA (50 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) и ПИД. Для получения массовых долей жидких компонентов использовали программное обеспечение PONA. Выходы жидких продуктов рассчитывали с использованием массы жидкого образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры реакции на эффективность крекинга. Влияние температуры реакции на степень превращения сырья и выходы этилена и пропилена для пяти модельных соединений было исследовано при значении скорости WHSV 4.2 ч⁻¹ и отношении S/O = 0.36.

С ростом температуры реакции степени превращения *n*-октана, изооктана, этилциклогексана и этилбензола непрерывно росли и достигали 97.6, 62.2, 89.2 и 97.8% при 680°C соответственно. Конверсия этилбензола была высока, поскольку крекинг этилбензола протекает легко с образованием в качестве продуктов реакции бензола и этилена [35]. Конверсия гексена-1 также была высока и несколько увеличивалась с ростом температуры. При температуре 660°C величина степени превращения стремилась к 100%. С точки зрения конверсии все изученные модельные соединения можно выстроить в следующий ряд: гексен-1 > *n*-октан > этилбензол > этилциклогексан > изооктан.

Влияние температуры реакции на выход этилена показано на рис. 1. Выход этилена для гексена-1, *n*-октана, изооктана и этилциклогексана при 680°C достиг 26.0, 24.7, 11.4 и 18.9 мас. % соответственно. Кривая зависимости выхода этилена от температуры реакции для этилбензола носила

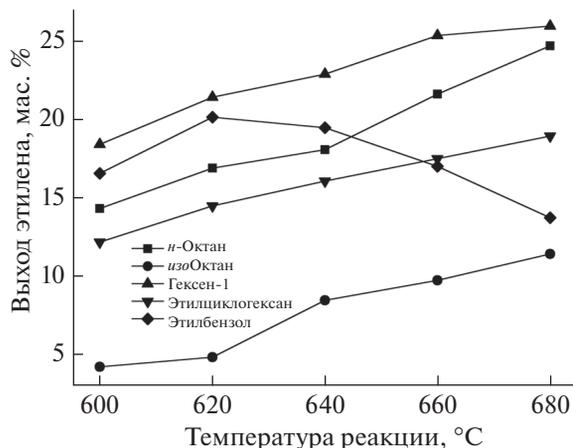


Рис. 1. Влияние температуры реакции на выход этилена (WHSV = 4.2 ч⁻¹; отношение S/O = 0.36).

экстремальный характер с максимумом, равным 20.2 мас. % при 620°C, поскольку основной реакцией, которая преобладает при низких температурах и приводит к образованию этилена, в случае этилбензола является отщепление боковой цепи. Кроме того, степень вовлечения этилена во вторичные реакции увеличивается с ростом температуры, что, в свою очередь, приводит к снижению его выхода. С точки зрения выхода этилена, изученные модельные соединения можно выстроить в следующий ряд: гексен-1 > *n*-октан > этилциклогексан > изооктан.

На рис. 2 показано влияние температуры реакции на выход пропилена. Выход пропилена для *n*-октана и изооктана непрерывно увеличивался с ростом температуры реакции, достигая 26.3 и 19.9 мас. % при 680°C соответственно. Выход пропилена для гексена-1 и этилциклогексана с ростом температуры проходил через максимум, составивший 36.5 и 22.3 мас. % при 660°C соответственно. Причиной этого является интенсификация вторичных реакций пропилена при высоких температурах. Выход пропилена для этилбензола непрерывно снижался, и максимальная величина составила 4.6 мас. % и была получена при 600°C. При каталитическом крекинге этилбензола выход этилена значительно превышал выход пропилена, что указывало на то, что основной реакцией был разрыв боковой цепи с образованием бензола и этилена. Кроме того, пропилен образовывался в результате вторичных реакций полимеризации этилена с последующим крекингом. С точки зрения выхода пропилена, изученные модельные соединения можно выстроить в следующий ряд: гексен-1 > *n*-октан > этилциклогексан > изооктан > этилбензол.

Влияние температуры реакции на суммарный выход этилена и пропилена показано на рис. 3.

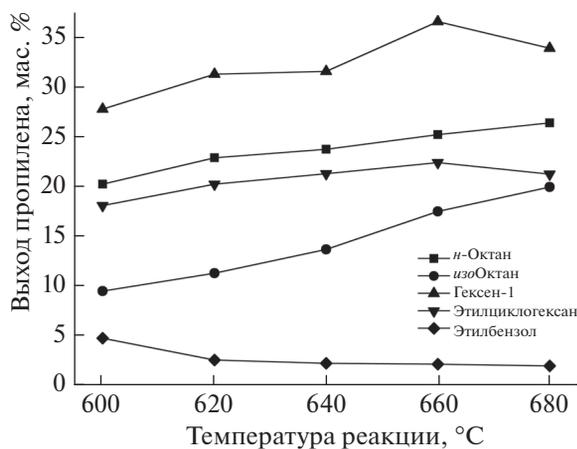


Рис. 2. Влияние температуры реакции на выход пропилена ($WHSV = 4.2 \text{ ч}^{-1}$; отношение $S/O = 0.36$).

С ростом температуры реакции суммарный выход этилена и пропилена для *n*-октана, изооктана и этилциклогексана постепенно увеличивался и достигал 51.0, 31.3 и 40.1 мас. % при 680 °C соответственно. Суммарный выход этилена и пропилена для гексена-1 и этилбензола в зависимости от температуры реакции проходил через максимум при 660 °C для гексена-1 (61.9 мас. %) и при 620 °C для этилбензола (22.6 мас. %). С точки зрения суммарного выхода этих олефинов изученные модельные соединения можно выстроить в следующий ряд: гексен-1 > *n*-октан > этилциклогексан > изооктан.

Для гексена-1 получена наибольшая эффективность крекинга среди всех модельных соединений. Степень превращения этилбензола высока, однако величина суммарного выхода этилена и пропилена невелика, что указывает на факт образования значительного количества побочных продуктов при использовании в качестве сырья ароматических соединений, а также на рост скорости побочных реакций с повышением температуры.

Жидкие продукты, полученные при крекинге *n*-октана, преимущественно представляли собой *n*-алканы, алкены и ароматические соединения. Алканы являлись, в основном, не подвергшимся крекингу сырьем. Ароматические соединения были представлены бензолом, толуолом и ксилолом, алкены – пентеном и гексеном.

В процессе крекинга *n*-октана основной реакцией являлась мономолекулярная реакция образования октил-карбениевого иона. Реакция β -расщепления этого тона и приводила к образованию алкенов. Вторичные реакции, такие как перенос водорода и образование ароматического кольца, имели место, в свою очередь, уже для небольших молекул алкенов. Реакции образования откил-

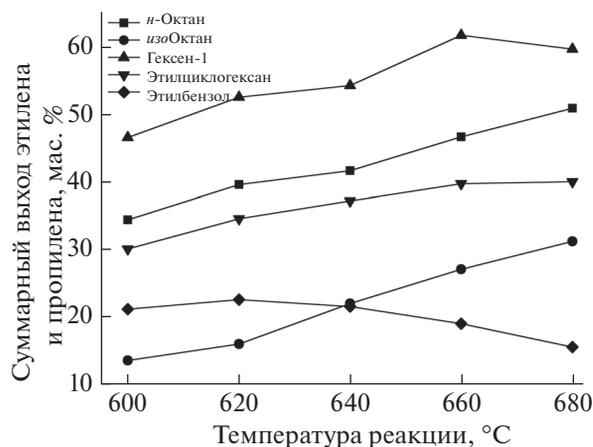


Рис. 3. Влияние температуры реакции на суммарный выход этилена и пропилена ($WHSV = 4.2 \text{ ч}^{-1}$; отношение $S/O = 0.36$).

карбениевых ионов свойственны и для ароматических соединений, поэтому выход таких жидких продуктов, как алкены и ароматика относительно велики.

Жидкие продукты для изооктана представляли собой преимущественно не подвергшееся крекингу сырье. С ростом температуры реакции выход изооктана в жидкие продукты постепенно снижался, что говорит о постепенном повышении степени его превращения. Жидкие продукты для крекинга гексена-1 были преимущественно представлены ароматическими соединениями и алкенами. К числу ароматических соединений относились, в основном, толуол и ароматические соединения C_8 . Алкены были представлены преимущественно пентеном и гексеном. В соответствии с результатами анализа продуктов крекинга гексена-1, при крекинге происходит как мономолекулярная, так и бимолекулярная реакция. С ростом температуры реакции выход жидких ароматических соединений снижался, что указывает на увеличение скорости бимолекулярной реакции с ростом температуры. Жидкие продукты, полученные при крекинге этилциклогексана, представляли собой преимущественно нафтенy, алкены и ароматические соединения. Нафтенy являлись преимущественно не подвергшимся крекингу сырьем, алкены были представлены пентеном, а ароматические соединения – бензолом, толуолом и ксилолом.

Реакция раскрытия кольца с образованием октил-карбениевого иона представляла собой основную реакцию в крекинге этилциклогексана. Реакции крекинга и ароматизации октил-карбениевого иона приводили к образованию пентена, ароматических соединений и других компонентов. Жидкие продукты крекинга этилбензола, в основном, являлись ароматическими соединениями,

Таблица 2. Групповой состав жидких продуктов реакции для различных модельных соединений при 600°C

Модельные соединения	Относительное количество, мас. %				
	<i>n</i> -парафины	изопарафины	олефины	нафтены	ароматические соединения
<i>n</i> -Октан	53.0	2.5	13.9	0.7	29.9
Гексен-1	1.4	2.5	18.1	1.1	77.0
Этилциклогексан	1.5	2.1	8.9	46.1	41.4
Этилбензол	0.7	0.2	1.6	0.1	97.5

относительное количество которых превышало 97%. Ароматические соединения были представлены бензолом и непрореагировавшим этилбензолом. Мольное отношение бензол/этилен в продуктах крекинга этилбензола было близко к единице при низких температурах реакции. С ростом температуры крекинга мольное отношение бензол/этилен увеличивалось и достигало 1.7 при 680°C.

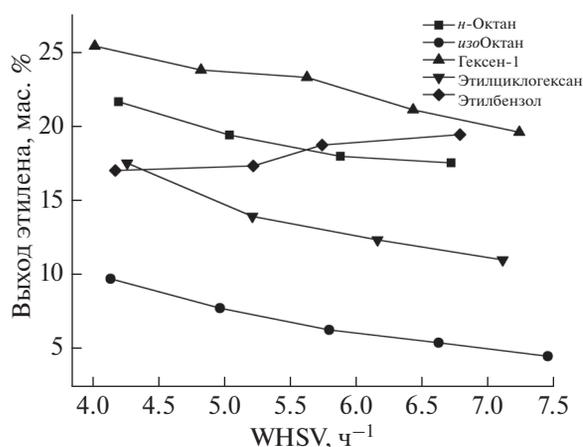
В табл. 2 показан групповой состав жидких продуктов реакции для различных модельных соединений при температуре крекинга 600°C.

Влияние скорости WHSV на эффективность крекинга. Влияние величины WHSV на выходы этилена и пропилена при каталитическом крекинге модельных соединений исследовали при температуре реакции 660°C и отношении S/O = 0.36.

На рис. 4 показано влияние величины WHSV на выход этилена. При росте скорости выход этилена для гексена-1, *n*-октана и этилциклогексана непрерывно снижался, достигая 25.4, 21.6, и 17.5 мас. % при 4 ч⁻¹ соответственно. Величина WHSV может отражать время контакта сырья и катализатора. Для высоких значений WHSV преобразование сырья невелико. Приведенные выше результаты демонстрируют, что низкие величины WHSV способствуют превращению рассматриваемых модельных соединений в этилен. Однако, выход этилена для этилбензола, напротив, увеличивался с ростом скорости и достигал 19.4 мас. % при 6.79 ч⁻¹. Это говорит о том, что высокая скорость WHSV предпочтительна для крекинга этилбензола с целью получения этилена. С точки зрения выхода этилена, изученные модельные соединения можно выстроить в следующий ряд: гексен-1 > *n*-октан > этилциклогексан > изооктан. Эта последовательность аналогична таковой для величин выхода этилена для различных модельных соединений при разных температурах реакции.

Влияние величины WHSV на выход пропилена показано на рис. 5. С ростом значения WHSV выход пропилена для *n*-октана, этилциклогексана, изооктана и этилбензола непрерывно снижался и достигал 25.1, 22.3, 17.4 и 2.1 мас. % при величине 4 ч⁻¹, соответственно. Для *n*-октана и этилбензола при этом выход пропилена не-

сколько варьировался в области 25 и 2 мас. %, соответственно. Приведенные выше результаты аналогичны результатам для этилена и показывают, что низкие величины WHSV также способствуют превращению рассматриваемых модельных соединений в пропилен. Кроме того, следует обратить внимание на тот факт, что выход этилена для этилбензола значительно превышает величину выхода пропилена при всех значениях скоростей WHSV, что дополнительно подтверждает вывод о том, что основной реакцией в процессе каталитического крекинга этилбензола является отщепление боковой цепи с образованием бензола и этилена. При снижении величины WHSV выход пропилена для гексена-1 проходит через максимум 36.8 мас. % при 4.82 ч⁻¹. Это позволяет предположить, что выход пропилена как первичного продукта растет при увеличении времени контакта сырья с катализатором, а затем — при дальнейшем росте времени контакта — снижается в результате вовлечения пропилена во вторичные реакции. Соответствующим образом подобранное значение скорости WHSV может сократить время контакта первичного продукта с катализатором, снижая таким образом вероятность протекания вторичных реакций. Следовательно, в случае гексена-1 необ-

**Рис. 4.** Влияние величины WHSV на выход этилена (температура реакции 660°C; отношение S/O = 0.36).

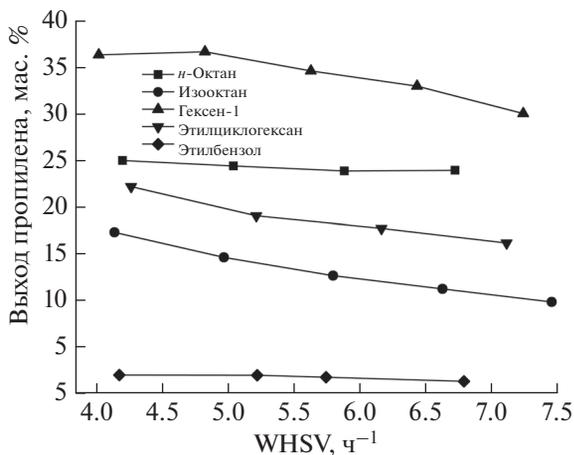


Рис. 5. Влияние величины WHSV на выход пропилена (температура реакции 660°C; отношение S/O = 0.36).

ходимо контролировать величину скорости WHSV и поддерживать ее на определенном значении для получения высокого выхода пропилена. С точки зрения выхода пропилена, изученные модельные соединения можно выстроить в следующий ряд: гексен-1 > n-октан > этилциклогексан > изооктан > этилбензол. Эта последовательность аналогична таковой для величин выхода пропилена для различных модельных соединений при разных температурах реакции.

На рис. 6 показано влияние величины WHSV на суммарный выход этилена и пропилена. С ростом скорости WHSV суммарный выход этилена и пропилена для крекинга гексена-1, n-октана, изооктана и этилциклогексана непрерывно снижался и достигал 61.9, 46.7, 27.1 и 39.8 мас. % при 4 ч⁻¹ соответственно. Это указывает на снижение степени превращения модельных соединений в легкие олефины при высоких значениях скорости WHSV в связи с малым временем контакта сырья и катализатора. Для этилбензола суммарный выход пропилена и этилена несколько вырос и достиг 20.8 мас. % при 6.79 ч⁻¹. Это позволяет предположить, что увеличение скорости WHSV позволяет улучшить эффективность конверсии этилбензола в легкие олефины, хотя это улучшение и не столь очевидно. По сравнению с другими модельными соединениями, эффективность превращения этилбензола в легкие олефины была весьма низка. С точки зрения суммарного выхода этилена и пропилена изученные модельные соединения можно выстроить в следующий ряд: гексен-1 > n-октан > этилциклогексан > изооктан. Эта последовательность аналогична таковой для величин суммарного выхода этилена и пропилена для различных модельных соединений при разных температурах реакции.

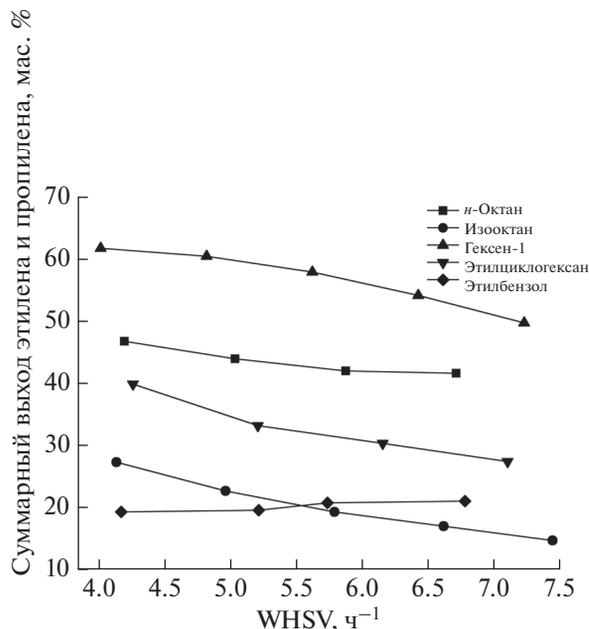


Рис. 6. Влияние величины WHSV на суммарный выход этилена и пропилена (температура реакции 660°C; отношение S/O = 0.36).

Таким образом, степень превращения всех модельных соединений увеличивается с ростом температуры реакции. Конверсия гексена-1 была наибольшей, конверсия изооктана – наименьшей среди пяти изученных модельных соединений. С ростом температуры реакции суммарный выход этилена и пропилена для n-октана, изооктана и этилциклогексана монотонно возрастает, в то время как для гексена-1 и этилбензола зависимость суммарного выхода этилена и пропилена от температуры реакции носит экстремальный характер с максимумом при определенной температуре. С ростом скорости WHSV суммарный выход этилена и пропилена для гексена-1, n-октана, изооктана и этилциклогексана монотонно снижается, для этилбензола – несколько увеличивается. Высокая эффективность крекинга получена для гексена-1, чуть меньшая для n-октана и этилциклогексана, для изооктана и этилбензола эффективность крекинга невелика.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной программы фундаментальных исследований Китая (программа 973, номер 2012CB215001) и программы Таланты нового столетия Китайского университета (номер NCET-12-0970).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sadrameli S.M. // Fuel. 2015. V. 140. P. 102.
2. Siddiqui M.A.B., Aitani A.M., Saeed M.R., Al-Yassir N., Al-Khattaf S. // Fuel. 2011. V. 90. P. 459.

3. Wang L.X., Ozawa K., Komatsu T., Ikeda T. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 407. P. 127.
4. Keyvanloo K., Sedighi M., Towfighi J. // Chem. Eng. J. 2012. V. 209. P. 255.
5. Rahimi N., Karimzadeh R., Jazayeri S.M., Nia K.D. // Chem. Eng. J. 2014. V. 238. P. 210.
6. Tian L.D., Wang J.M., Shen B.X., Liu J.C. // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 4380.
7. Boyadjian C., Lefferts L., Seshan K. // Appl. Catal. A: Gen. 2010. V. 372. P. 167.
8. Konno H., Ohnaka R., Nishimura J., Tago T., Nakasaka Y., Masuda T. // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 4265.
9. Longstaff D.C. // Energy Fuels. 2012. V. 26. P. 801.
10. Keyvanloo K., Mohamadizadeh A., Towfighi J. // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 417. P. 53.
11. Sedighi M., Keyvanloo K., Towfighi J. // Fuel. 2013. V. 109. P. 432.
12. Inagaki S., Shinoda S., Kaneko Y., Takechi K., Komatsu R., Tsuboi Y., Yamazaki H., Kondo J.N., Kubota Y. // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 74.
13. Liu J., Jiang G.Y., Liu Y., Di J.C., Wang Y.J., Zhao Z., Sun Q.Y., Xu C.M., Gao J.S., Duan A.J., Liu J., Wei Y.C., Zhao Y., Jiang L. // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 1.
14. Meng X.H., Xu C.M., Li L., Gao J.S. // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 6233.
15. Rahimi N., Karimzadeh R. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 398. P. 1.
16. Reddy J.K., Motokura K., Koyama T., Miyaji A., Baba T. // J. Catal. 2012. V. 289. P. 53.
17. van der Bij H.E., Meirer F., Kalirai S., Wang J., Weckhuysen B.M. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 16922.
18. Meng Y.T., Genuino H.C., Kuo C.H., Huang H., Chen S.Y., Zhang L.C., Rossi A., Suib S.L. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 8594.
19. Chen X.X., Yan W.F., Cao X.J., Yu J.H., Xu R.R. // Microporous Mesoporous Mater. 2009. V. 119. P. 217.
20. Cai R., Liu Y., Gu S., Yan Y.S. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 12776.
21. Wheatley P.S., Allan P.K., Teat S.J., Ashbrook S.E., Morris R.E. // Chem. Sci. 2010. V. 1. P. 483.
22. Ren L.M., Wu Q.M., Yang C.G., Zhu L.F., Li C.J., Zhang P.L., Zhang H.Y., Meng X.J., Xiao F.S. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 15173.
23. Li X.F., Shen B.J., Xu C.M. // Appl. Catal. A: Gen. 2010. V. 375. P. 222.
24. Liu W.K., Meng X.H., Zhao X., Wang G., Gao J.S., Xu C.M. // Energy Fuels. 2009. V. 23. P. 5760.
25. Meng X.H., Xu C.M., Gao J.S. // Energy Fuels. 2011. V. 25. P. 1357.
26. Meng X.H., Xu C.M., Gao J.S., Li L. // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 294. P. 168.
27. Meng X.H., Xu C.M., Gao J.S., Li L. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 301. P. 32.
28. Meng X.H., Xu C.M., Gao J.S., Liu Z.C. // Fuel. 2008. V. 87. P. 2463.
29. Muraza O., Bakare I.A., Tago T., Konno H., Taniguchi T., Al-Amer A.M., Yamani Z.H., Nakasaka Y., Masuda T. // Fuel. 2014. V. 135. P. 105.
30. Nakasaka Y., Okamura T., Konno H., Tago T., Masuda T. // Microporous Mesoporous Mater. 2013. V. 182. P. 244.
31. Corma A., Mengual J., Miguel P.J. // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 417. P. 220.
32. Konno H., Tago T., Nakasaka Y., Ohnaka R., Nishimura J., Masuda T. // Microporous Mesoporous Mater. 2013. V. 175. P. 25.
33. Zhang Q., Hu S., Zhang L.L., Wu Z.J., Gong Y.J., Dou T. // Green Chem. 2014. V. 16. P. 77.
34. Zhang S.L., Gong Y.J., Zhang L.L., Liu Y.S., Dou T., Xu J., Deng F. // Fuel Process. Technol. 2015. V. 129. P. 130.
35. Al-Shammari A.A., Ali S.A., Al-Yassir N., Aitani A.M., Ogunronbi K.E., Al-Majnouni K.A., Al-Khattaf S.S. // Fuel Process. Technol. 2014. V. 122. P. 12.