

УДК 544.472.2/544.4.032.7

СИНТЕЗ ОЛЕФИНОВ ИЗ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА СТАБИЛИЗИРОВАННОМ Mg-HZSM-5/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРЕ: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ НА СОСТАВ И СООТНОШЕНИЕ ПРОДУКТОВ

© 2017 г. М. В. Магомедова, Е. Г. Пересыпкина*, И. А. Давыдов, С. Н. Хаджиев

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

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

Поступила в редакцию 12.09.2017 г.

Проведены систематические исследования реакции синтеза олефинов из диметилового эфира (ДМЭ) на предварительно обработанном водяным паром цеолитном катализаторе типа HZSM-5, модифицированном Mg. Осуществлен анализ зависимостей конверсии ДМЭ, выхода и селективности образования продуктов реакции, соотношения низших олефинов от условного времени контакта в интервале температур 320–360°C. Определен тип образующихся продуктов и выдвинуты предположения о химизме реакции – роль реакций метилирования и H-переноса в образовании продуктов.

Ключевые слова: синтез олефинов, диметилвый эфир, цеолит HZSM-5, химизм, кинетика.

DOI: 10.7868/S0028242117050112

В области синтеза олефинов из метанола и/или ДМЭ к настоящему времени проведены обширные исследования: выдвинуты различные гипотезы о механизме протекания реакции и образования первой С–С-связи [1–3], рассмотрены вторичные реакции превращения олефинов С₂–С₄ – метилирование метанолом этилена, пропилена, *n*-бутена, пентена [4–8], ароматических соединений [5, 9, 10], метилирование олефинов диметилвым эфиром [11, 12], предложены маршруты образования переходных состояний изомеризации, крекинга и переноса водорода [13–16], подробно изучена кинетика [17–20].

В большинстве публикаций считается, что первой стадией является реакция дегидратации метанола в ДМЭ, скорость которой значительно превышает скорость стадий получения олефинов и обладает высокой энтальпией протекания – 184 ккал/кг (метанол) [21]. В этом аспекте все другие получаемые продукты, за исключением ДМЭ, образуются в ходе вторичных превращений. Это привело к созданию технологий с проведением МТО-реакции (“methanol-to-olefins”) в двух реакторах – дегидратации метанола с получением ДМЭ и синтеза олефинов. Данный принцип был реализован в промышленных процессах на цеолитах типа HZSM-5 – МТП-технология Lurgi (Германия), ДТР-технология JGC (Japan Gasoline Company), Mitsubishi Chemical (Япония).

Вместе с тем, начиная с 2000-х гг., стало уделяться пристальное внимание изучению синтеза

олефинов при использовании в качестве сырья ДМЭ, получаемого непосредственно из синтезгаза [11, 22–28]. Основными продуктами, определяемыми авторами экспериментально, являлись олефины С₂–С₄, высшие олефины С₅–С₈, алканы С₁–С₈ и ароматические соединения. В случае, когда в качестве побочного продукта отмечено образование метанола, его присутствие связывают с протеканием обратимой реакции гидратации ДМЭ [29] или хемосорбцией ДМЭ на поверхности цеолита с образованием метанола и метоксигрупп [27].

Практически все приведенные в литературе результаты исследований относятся к свежим образцам цеолитных катализаторов и не учитывают возможность существенного изменения их свойств в условиях промышленной эксплуатации. В ряде работ [30–32] для катализаторов на основе HZSM-5 показано, что в условиях синтеза олефинов они достаточно быстро теряют свою начальную активность и селективность, при этом дезактивация цеолита связана с изменением кислотности, что обусловлено блокированием коксом активных центров. Эти результаты показывают необходимость проведения исследований на образцах катализаторов, близких по своим свойствам к ожидаемым при длительной промышленной эксплуатации – на искусственно состаренных образцах.

Одним из известных способов старения катализатора является его обработка водяным паром

при высокой температуре. Обзор литературы показывает, что обширные исследования в области dealюминирования цеолита с применением водяного пара в основном посвящены исследованию изменения структурных, кислотных свойств материала [33–35]. Вместе с тем, исследование химических аспектов реакции в случае использования катализатора, обработанного водяным паром, не представлено. С этой точки зрения, исследование влияния условий реакции на состав и соотношение продуктов на стабилизированном обработкой водяным паром катализаторе представляется актуальным для практической реализации процесса синтеза олефинов из ДМЭ и является целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление Mg-содержащего катализатора осуществлялось на опытном производстве ОАО “ЭЛИНП” на основе цеолита марки ЦВМ, аналога ZSM-5, с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 37$, поставляемого в аммонийной форме (ОАО “Ангарский завод КиОС”). Цеолит смешивали с суспензией оксида алюминия с содержанием Al_2O_3 в пересчете на сухой остаток 23 мас. % (ЗАО “Промышленные катализаторы”) с последующим формированием экструдатов (содержание Al_2O_3 в готовом катализаторе 33–34 мас. %) и их прокаликой при 500°C в течение 4 ч. Введение заданного количества магния (1.0 мас. %) осуществляли методом пропитки готовых гранул водным раствором нитрата магния при комнатной температуре в течение суток с последующей сушкой при 110 и прокаликой при 500°C в течение 4 ч. Обработку катализатора водяным паром при 500°C в течение 6 ч (стабилизация) осуществляли на установке и в соответствии с методикой, описанной в [25]. После термопаровой обработки содержание кристаллической фазы в структуре цеолита оставалось практически неизменным (таблица). Наблюдаемые изменения структурных и кислотных свойств катализатора совпадают с литературными данными [36, 37].

Исследования закономерностей реакции синтеза олефинов из ДМЭ проводили на лабораторной установке в проточном режиме в интервале температур $320\text{--}360^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении. Реактор представлял собой кварцевую трубку с внутренним

диаметром 10 мм, снабженную центральным карманом для подвижной термопары диаметром 4 мм для измерения температуры непосредственно в слое катализатора. Обогрев реактора осуществляли электрической печью, температуру которой задавали регулятором ТРМ-210 (РФ). Масса загружаемого катализатора составляла 0.5–1.0 г (фракция 0.4–0.63 мм). Перед загрузкой в реактор в зону температурного плато навеску катализатора смешивали с кварцевой насадкой в соотношении 1 : 1 по объему. Для нагрева исходной смеси верхнюю часть реакторного пространства заполняли кварцевой насадкой.

В качестве сырья при проведении экспериментов использовали смесь ДМЭ (содержание 99.99 мас. %, производитель ООО AkzoNobel, Нидерланды) с азотом (ГОСТ 9293-74). Концентрация ДМЭ в смеси с азотом составляла 10–13 об. %.

При синтезе олефинов условное время контакта в расчете на углерод ДМЭ варьировали в диапазоне 0.2–3.2 г(кат) ч/г(С), что обеспечивало конверсию ДМЭ в интервале 20–95%.

Селективность образования и выход продуктов реакции рассчитывали без учета образующейся воды по уравнениям (1), (2), где n_{Ci} – количество молей углеродсодержащего соединения i , моль/ч; $i...n$ – углеродсодержащие продукты, @ – количество молей ДМЭ, моль/ч:

$$S_i = \frac{n_{Ci}}{\sum n_{Ci...n}}, \text{ мол. \%} \quad (1)$$

$$Y_i = \frac{n_{Ci}}{n_{\text{ДМЭ(вх)}}}, \text{ мол. \%}. \quad (2)$$

Анализ продуктов реакции осуществляли с применением он-лайн газового хроматографа “Кристаллюкс-4000М”, оснащенного ПИД детектором и катарометром. Состав углеводородов $\text{C}_1\text{--}\text{C}_7$, метанол, ДМЭ определяли на колонке капиллярного типа с фазой CP-Poraplot Q ($27.5 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 10 \text{ мкм}$). Определение N_2 проводили на колонке насадочного типа с фазой Porapak Q ($3.0 \text{ м} \times 4 \text{ мм} \times 3 \text{ мм}$). Анализ проводили в режиме программированного подъема температуры $90\text{--}250^\circ\text{C}$, газ-носитель – гелий. Обработку хроматограмм проводили с помощью программно-аппаратного комплекса NetChromWin.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по конверсии ДМЭ в интервале температур $320\text{--}360^\circ\text{C}$ и значениях условного времени контакта 0.2–3.2 г(кат) ч/г(С) на стабилизированном образце катализатора Mg-HZSM-5/ Al_2O_3 , полученные при изучении влияния температуры и времени контакта, представлены на рис. 1. Увеличение температуры приводит к существенному росту скорости превращения ДМЭ. Для началь-

Таблица 1. Рентгеноструктурный анализ содержания кристаллической фазы в цеолитном компоненте

Катализатор	Кристалличность, %
Mg-HZSM-5/ Al_2O_3	93
Mg-HZSM-5/ Al_2O_3 , обработанный водяным паром	92

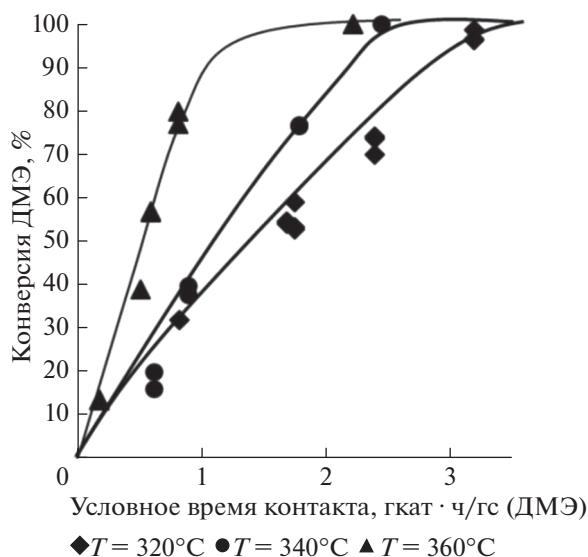


Рис. 1. Зависимость конверсии ДМЭ на стабилизированном образце катализатора Mg-HZSM-5/Al₂O₃ от условного времени контакта при различных температурах.

ного участка зависимости “конверсия – условное время контакта” наблюдается линейный характер, что, вероятнее всего, обусловлено первым порядком по концентрации ДМЭ в уравнении скорости его расходования.

Зависимости выхода продуктов реакции от условного времени контакта при температурах 320 и 360°C представлены на рис. 2, 4, 5. Видно, что для стабилизированного образца катализатора Mg-HZSM-5/Al₂O₃ наблюдается высокое содержание метанола в продуктах; при этом зависимость “выход метанола – условное время контакта” проходит через максимум (рис. 2, сплошная линия). Увеличение температуры приводит к сдвигу максимума в область меньших значений времен контакта. Следует отметить, что максимальное значение выхода метанола составляет 27–32 мол. % и существенно превосходит равновесное значение (рис. 3, штрих-пунктирная линия), рассчитанное в предположении, что ДМЭ конвертируется в олефины и воду, а полученная вода вступает в реакцию гидратации оставшегося (непрореагировавшего) ДМЭ.

Выход пропилена имеет схожий с метанолом экстремальный характер (рис. 2, пунктирная линия) и аналогично метанолу увеличение температуры конверсии ДМЭ приводит к сдвигу максимума выхода пропилена в область меньших значений времен контакта.

Совершенно иной характер имеют зависимости выхода этилена, бутенов, алканов C_{1–4} и углеводородов C_{5–7} (рис. 4, 5). Видно, что выход этилена, бутенов монотонно возрастает с увели-

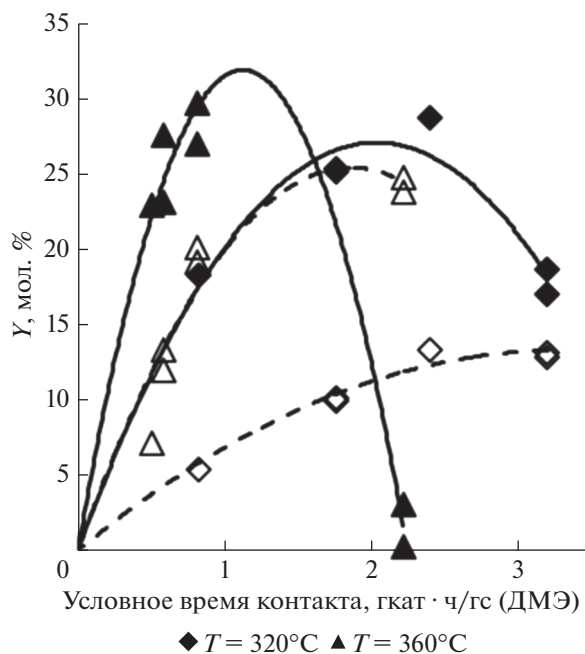


Рис. 2. Зависимость выхода метанола (сплошная линия) и пропилена (пунктирная линия) от условного времени контакта при различных температурах.

чением времени контакта. В то время как для алканов C_{1–4} и углеводородов C_{5–7} (рис. 5) имеет место нелинейный рост.

Образование алканов C_{1–4} и углеводородов C_{5–7}, являющимися вторичными продуктами,

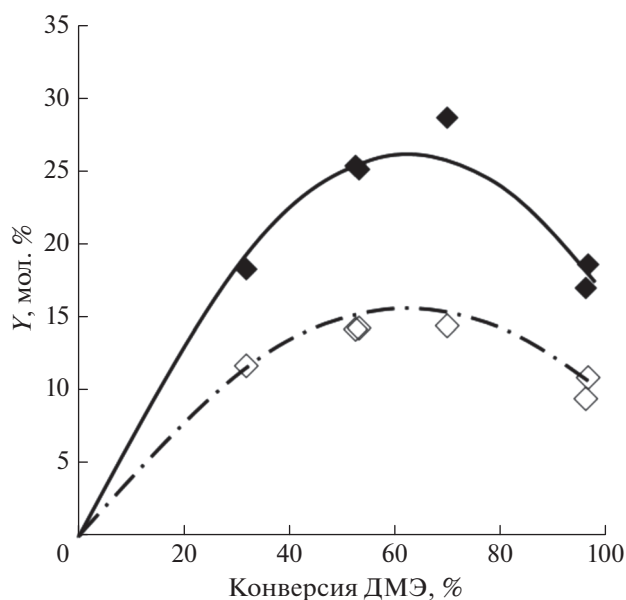


Рис. 3. Зависимость выхода метанола от конверсии ДМЭ при T = 320°C. Экспериментальные данные – сплошная линия, расчетное равновесие – штрих-пунктирная линия.

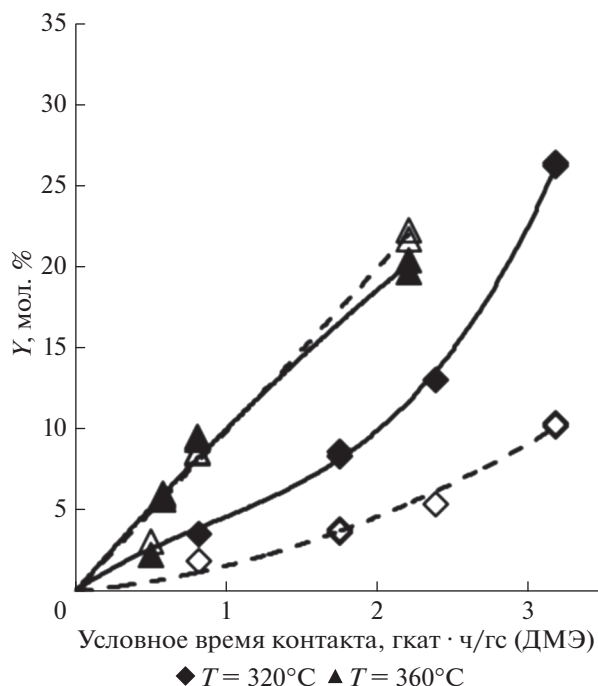


Рис. 4. Зависимость выхода этилена (сплошная линия) и бутенов (пунктирная линия) от условного времени контакта при различных температурах.

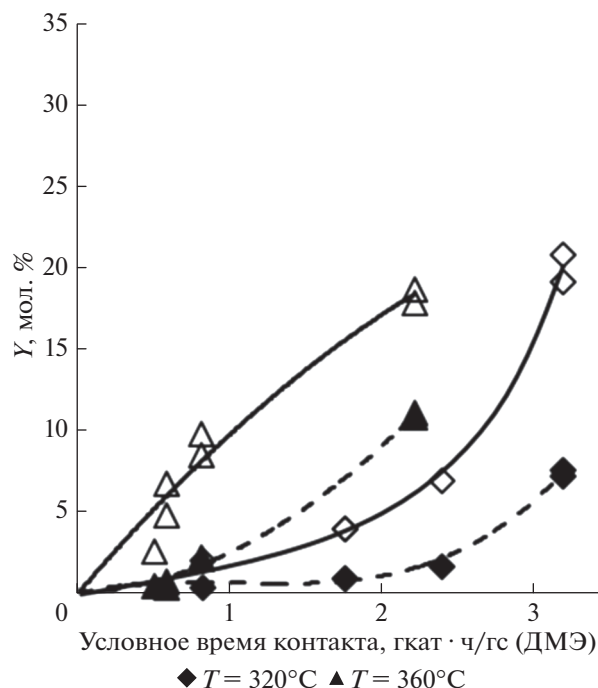
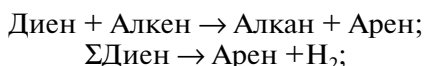
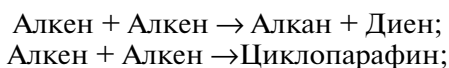


Рис. 5. Зависимость выхода алканов C₁–C₄ (пунктирная линия) и углеводородов C₅–C₇ (сплошная линия) от условного времени контакта при различных температурах.

как и в каталитическом крекинге [38], в значительной степени протекает с участием реакций переноса водорода:



Увеличение температуры с 320 до 360°C приводит к изменению характера зависимостей образования алканов C₁–C₄ и углеводородов C₅–C₇. При низкой температуре характер кривых соответствует наблюдаемым зависимостям для конечных продуктов, а при более высокой температуре – для промежуточных продуктов, что особенно заметно для бутенов и углеводородов C₅–C₇.

Отметим, что характер зависимости выхода этилена с ростом температуры изменяется незначительно и это, по-видимому, связано с его меньшей реакционной способностью по сравнению с другими углеводородами, что было отмечено и в работах [27, 28].

Полученные в настоящей работе наблюдаемые зависимости для выхода продуктов коррелируют с результатами работы [29], в которой проведено моделирование кинетики и представлены зависимости мольных долей продуктов от условного времени контакта при температурах 325–400°C

для цеолита HZSM-5 с высоким соотношением SiO₂/Al₂O₃ = 280 для условий начальной активности катализатора – в нулевой момент времени.

Анализ полученных нами данных позволяет выделить черты, ранее не наблюдавшиеся в аналогичных исследованиях при конверсии оксигенатов, в частности максимум выхода метанола и пропилена (в мол. долях) в зависимости от условного времени контакта.

Образование метанола связывается авторами [29] с протеканием в системе реакции гидратации ДМЭ, однако проведенные нами расчеты, исходя из количества воды в системе, дают существенно меньшие значения равновесного выхода метанола. По-видимому, существует иной путь образования метанола, приводящий к наблюдаемым нами значениям выхода и не связанный с гидратацией ДМЭ.

Экстремальный характер зависимости выхода пропилена авторы [28] объясняют его высокой реакционной способностью в реакциях олигомеризации–крекинга с образованием этилена и бутенов. Однако такое предположение не объясняет наблюдаемой корреляции выхода пропилена и метанола, а также отсутствие экстремума на зависимости выхода бутенов от условного времени контакта, хотя бутены подвергаются крекингу с большей интенсивностью по сравнению с пропиленом.

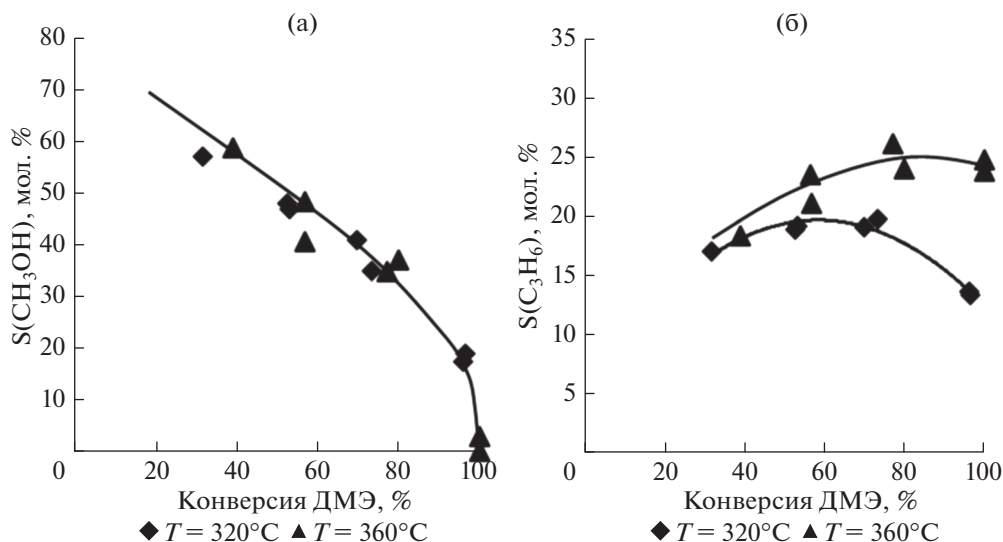


Рис. 6. Зависимость селективности образования метанола (а) и пропилена (б) от конверсии ДМЭ при различных температурах.

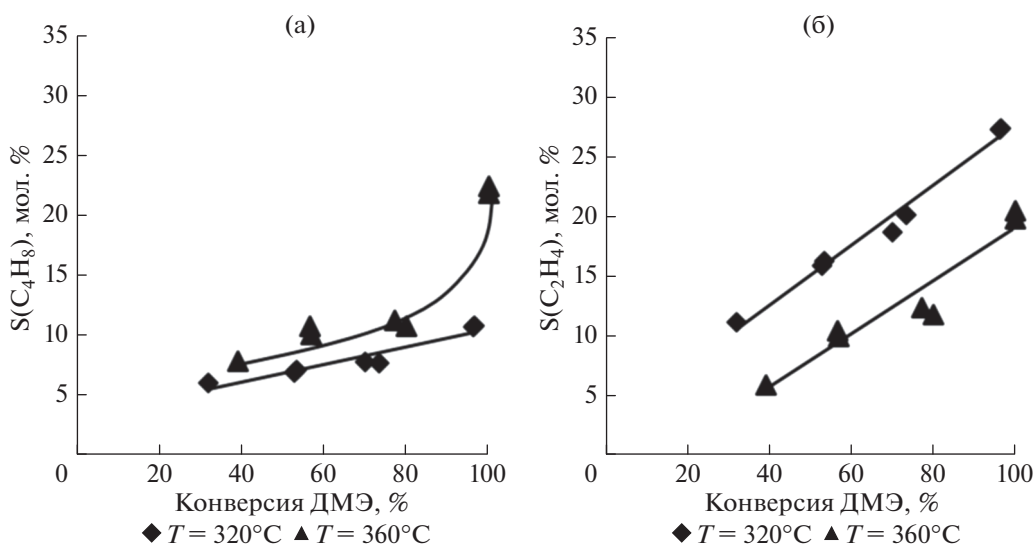


Рис. 7. Зависимость селективности образования бутенов (а) и этилена (б) от конверсии ДМЭ при различных температурах.

Полученные экспериментальные данные по выходу продуктов от времени контакта приводят к следующим выводам: и метанол, и пропилен являются промежуточными продуктами реакции, алканы $\text{C}_1\text{--C}_4$ — конечными продуктами реакции, этилен, бутены и углеводороды $\text{C}_5\text{--C}_7$ в зависимости от температуры изменяют свой характер и могут быть как конечными (при $T = 320\text{--}340^\circ\text{C}$), так и промежуточными (при $T > 360^\circ\text{C}$).

С целью определения последовательности образования продуктов (первичный/вторичный) были построены зависимости селективности их образования от конверсии ДМЭ при разных тем-

пературах (рис. 6–8) и определены значения, соответствующие нулевому значению конверсии ДМЭ.

Как видно из полученных данных, селективность образования метанола от конверсии ДМЭ линейно снижается и практически не зависит от температуры проведения реакции (рис. 6а). При экстраполяции прямой к нулевому значению конверсии ДМЭ, селективность образования метанола составляет около 75–78 мол. %. Это позволяет сделать вывод о том, что метанол является первичным продуктом реакции.

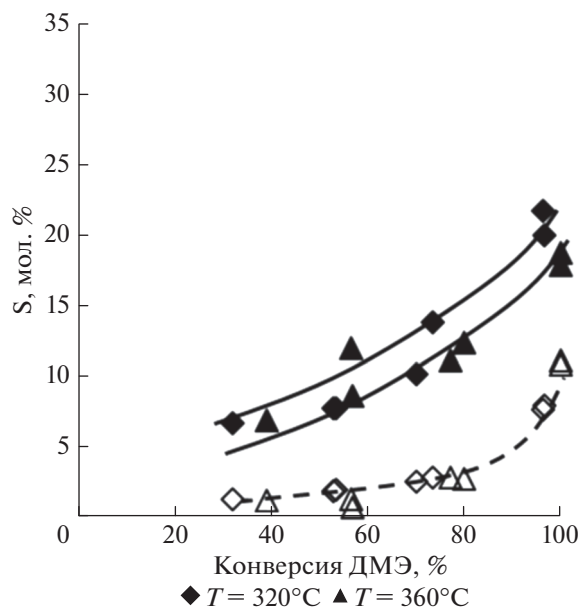


Рис. 8. Зависимость селективности образования алканов C_1-C_4 (пунктирная линия) и углеводородов C_5-C_7 (сплошная линия) от конверсии ДМЭ при различных температурах.

Наряду с метанолом к первичным продуктам, имеющим отличное от нуля значение селективности при нулевом значении времени контакта, однозначно относятся пропилен, бутены и углеводороды C_5-C_7 (рис. 6б, 7а, 8), наблюдаемые молярные значения селективности образования которых составляют 75–78, 11–13, 4–5 мол. % соответственно. Этилен при низкой температуре реакции относится к первичным продуктам, а при высокой температуре – ко вторичным (рис. 7б). При этом, в отличие от других продуктов реакции, селективность образования этилена снижается с ростом температуры, что является неожиданным результатом. Алканы C_1-C_4 однозначно относятся к вторичным продуктам реакции.

Наблюдаемый результат отличается от описанных в литературе представлений об этилене как основном первичном продукте конверсии оксигенатов. Пропилен как первичный продукт отмечен лишь в работе [27] при проведении ИК-исследований в области температур 200–250°C. Вероятнее всего, этилен является основным первичным продуктом только в случае превращения метанола, и детали механизма реакций конверсии метанола и ДМЭ в олефины отличаются.

Обращает внимание, что в области конверсий ДМЭ выше 70–75% для зависимости селективности образования пропилена наблюдается максимум (рис. 6б), а для бутенов и алканов C_1-C_4 – резкий рост (рис. 7а, 8). Вероятнее всего, в данном случае проявляется вклад реакций метилирования пропилена метанолом с образованием бу-

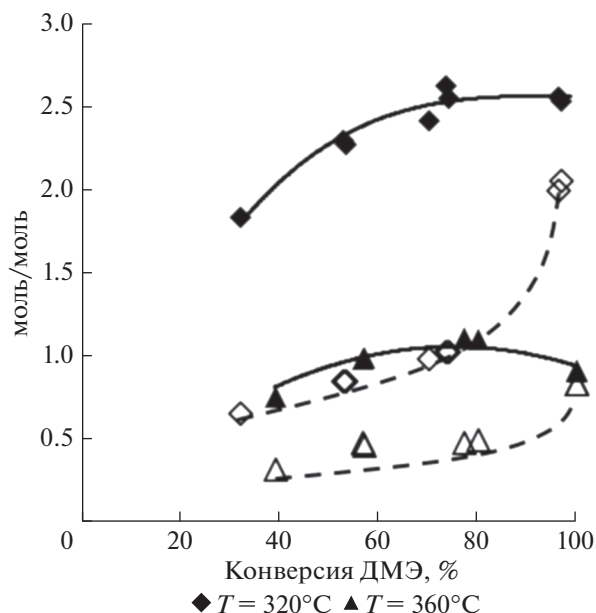


Рис. 9. Зависимость соотношения C_2H_4/C_3H_6 (пунктирная линия) и C_2H_4/C_4H_8 (сплошная линия) от конверсии ДМЭ при различных температурах.

тенов и реакций Н-переноса. Последнее подтверждается ростом селективности образования углеводородов C_1-C_4 и C_5-C_7 при увеличении конверсии ДМЭ. При этом селективность образования углеводородов C_5-C_7 аналогично этилену снижается с ростом температуры реакции, а селективность образования алканов C_1-C_4 не зависит от температуры реакции (рис. 8).

Более наглядно соотношение суммарных скоростей (учитывающих образование и расходование) по ключевым продуктам можно оценить при анализе молярных соотношений выхода продуктов. Зависимости молярного соотношения выходов этилен/пропилен и этилен/бутены от конверсии ДМЭ представлены на рис. 9. С ростом температуры реакции при равной конверсии ДМЭ соотношение этилен/пропилен существенно снижается. Экстраполяция указанной зависимости к нулевому значению конверсии ДМЭ позволяет говорить, что этилен при высокой температуре (360°C) скорее всего, является продуктом вторичных реакций. В области высоких значений конверсии ДМЭ, где вклад вторичных реакций значителен, соотношение этилен/пропилен резко возрастает, указывая на интенсификацию вторичных реакций превращения пропилена.

Аналогично этому молярное соотношение этилен/бутены при равной конверсии ДМЭ также снижается с ростом температуры реакции (рис. 9). Однако в области высоких конверсий ДМЭ оно выходит на плато или снижается незначительно. Совместное рассмотрение зависимостей моляр-

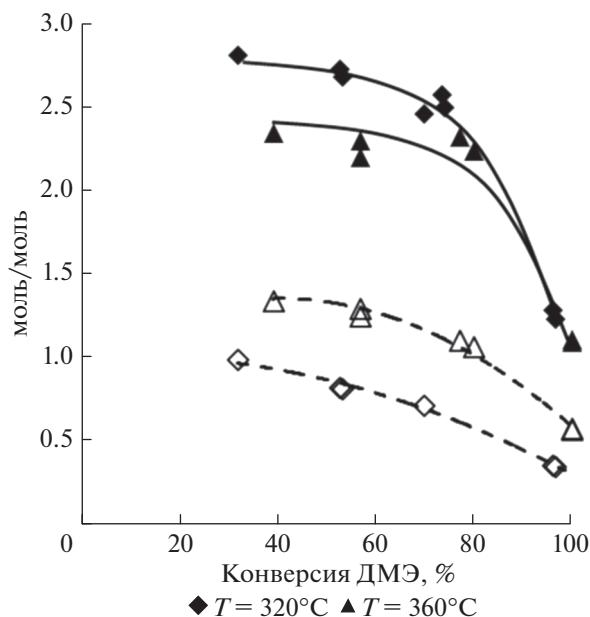


Рис. 10. Зависимость соотношения C_3H_6/C_4H_8 (сплошная линия) и $C_3H_6/(C_2H_4 + C_4H_8)$ (пунктирная линия) от конверсии ДМЭ при различных температурах.

ных соотношений этилен/пропилен и этилен/бутены позволяет заключить, что при высоких значениях конверсии ДМЭ на состав образующихся продуктов существенное влияние оказывает реакция метилирования пропилена. В результате наблюдается снижение выхода пропилена и рост выхода бутенов.

Данный вывод подтверждает и вид зависимости мольного соотношения пропилен/бутены от конверсии ДМЭ (рис. 10). Переход в область высоких конверсий ДМЭ, где протекают вторичные реакции, приводит к резкому его снижению в результате расходования пропилена в реакции метилирования с увеличением выхода бутенов.

В характере полученных зависимостей, представленных на рис. 10, обращает внимание практически постоянное соотношение пропилен/бутены при увеличении конверсии ДМЭ до 70–75% — до момента начала протекания вторичных реакций. При низкой конверсии ДМЭ суммарно этилен и бутены образуются в соотношении 1 моль на 1 моль пропилена (рис. 9), причем с ростом температуры реакции при равной конверсии ДМЭ соотношение $C_3H_6/(C_2H_4 + C_4H_8)$ увеличивается, хотя в этих же условиях соотношение C_3H_6/C_4H_8 снижается. Наблюдаемый результат в данном случае связан со значительным увеличением соотношения пропилен/этилен с ростом температуры реакции. В целом полученные данные показывают, что для достижения высокого выхода пропилена требуется проведение конвер-

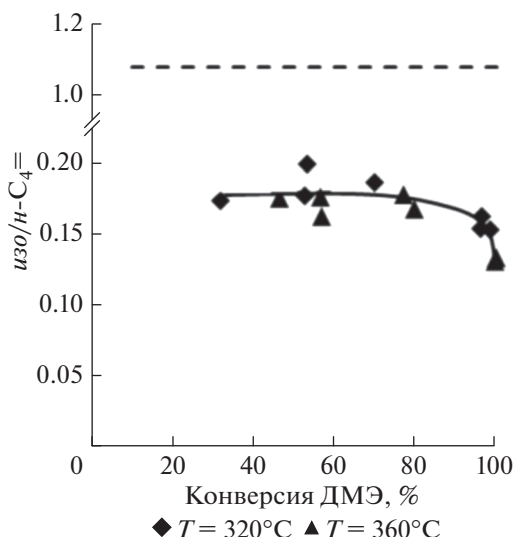


Рис. 11. Зависимость соотношения *изо*- и *н*-бутенов от конверсии ДМЭ при различных температурах (пунктирная линия — термодинамически равновесное значение).

сии ДМЭ при повышенных температурах и минимальном вкладе реакций метилирования.

Конкуренция различных реакций, протекающих при конверсии ДМЭ, заметно проявляется при анализе соотношения углеводородов *изо*- и *нормального* строения в олефиновых и алкановых фракциях C_4 (рис. 11, 12).

Видно, что соотношение *изо*-/*н*- C_4H_8 (рис. 11) не зависит от температуры реакции и составляет

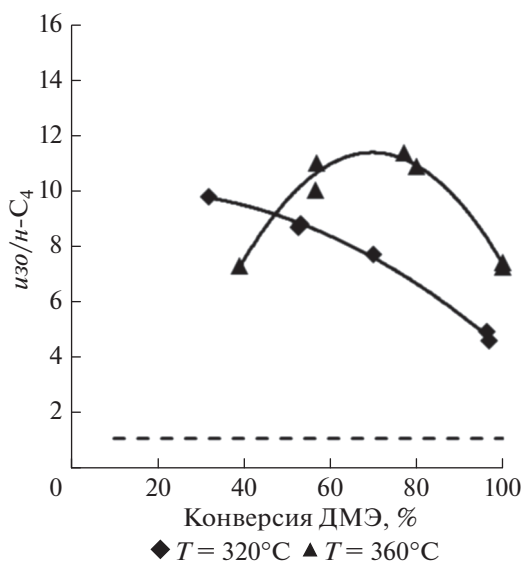


Рис. 12. Зависимость соотношения *изо*- и *н*-бутанов от конверсии ДМЭ при различных температурах (пунктирная линия — термодинамически равновесное значение).

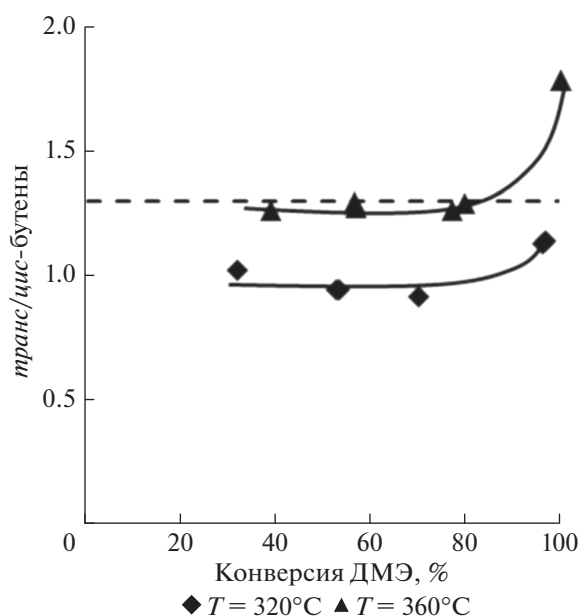


Рис. 13. Зависимость соотношения *транс*- и *цис*-бутенов от конверсии ДМЭ при различных температурах (пунктирная линия — термодинамически равновесное значение).

0.17–0.18 при конверсиях ДМЭ до 70–75%, что находится вдали от термодинамически вероятного — 0.97–1.08 для исследованного интервала температур. В области конверсий ДМЭ выше 75% наблюдается существенное снижение соотношения вследствие протекания вторичных реакций.

Соотношение алкановых углеводородов C_4 *изо*- и *н*-строения достигает 9–11, что существенно выше термодинамического равновесия 0.94–1.05 (рис. 12). Зависимость носит экстремальный характер и возрастает с ростом температуры реакции, несмотря на то, что термодинамическое равновесие диктует обратную зависимость.

Вероятнее всего изобутен, наряду с другими бутенами, является первичным продуктом, и с его участием с большой скоростью протекает реакция Н-переноса с преимущественным образованием изобутана. При этом бутены существенно быстрее подвергаются реакции изомеризации по сравнению с бутанами, что и предопределяет термодинамически неравновесное содержание изобутана в продуктах реакции. Подтверждением этой гипотезы служат и данные по соотношению *транс*-/*цис*-бутенов в продуктах реакции (рис. 13). Данное соотношение достаточно близко к термодинамическому равновесию и возрастает с ростом температуры реакции, приближаясь к термодинамическому значению 1.3. Таким образом, можно выдвинуть предположение, что скорость реакций изомеризации бутенов достаточно высо-

ка, несмотря на то, что скорость их образования по сравнению с алканами заметно выше.

При высоких значениях конверсии ДМЭ соотношение *транс*-/*цис*-бутены резко возрастает и превышает термодинамически равновесные значения, что характерно для превращения углеводородов на цеолитных катализаторах по карбокатионному механизму, с большой вероятностью имеющему место при вторичных реакциях ДМЭ.

Таким образом, суммируя полученные в настоящей работе данные, можно отметить, что при конверсии ДМЭ на образце катализатора Mg-HZSM-5/ Al_2O_3 , предварительно стабилизированном обработкой водяным паром, наблюдается высокий выход метанола, численные значения которого проходят через максимум при увеличении условного времени контакта. Аналогичная закономерность наблюдается и для выхода пропилена.

Установлено, что первичными продуктами конверсии ДМЭ на Mg-HZSM-5/ Al_2O_3 катализаторе, стабилизированном обработкой водяным паром, являются метанол, пропилен, бутены и углеводороды C_5 – C_7 . Этилен при низкой температуре реакции относится к первичным продуктам, а при высокой температуре, вероятнее всего, к вторичным продуктам.

С ростом температуры реакции селективность образования продуктов изменяется различным образом. Селективность образования метанола и алканов C_1 – C_4 не зависит от температуры реакции, этилена и углеводородов C_5 – C_7 снижается с ростом температуры реакции. Вместе с тем, селективность образования пропилена и бутенов возрастает с ростом температуры реакции. Состав олефинов C_2 – C_4 , образующихся при высокой конверсии ДМЭ, существенно зависит от интенсивности вторичных реакций метилирования и Н-переноса, определяемых температурой реакции и условным временем контакта.

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-30046).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Olsbye U., Svella S., Bjorgen M., Beato P., Janssens T.V.W., Joensen F., Bordiga S., Lillerud K.P. // *Angewandte Chem. Intern. Edition*. 2012. V. 51. P. 5810.
2. Erichsen M.W., Svella S., Olsbye U. // *J. Catalysis*. 2013. V. 298. P. 94.
3. Lesthaeghe D., Van der Mynsbrugge J., Vandichel M., Waroquier M., Van Speybroek V. // *Cem. Cat. Chem*. 2011. V. 3. P. 208.
4. Svella S., Ronning P.O., Kolboe S. // *J. of Catalysis*. 2004. V. 224. P. 115.
5. Sun X., Mueller S., Shi H., Haller G.L., Sanches-Sanches M., Veen A.C., Lercher J.A. // *J. of Catalysis*. 2014. V. 314. P. 21.

6. *Svelle S., Ronning P.O., Olsbye U., Kolboe S.* // *J. of Catalysis*. 2005. V. 234. P. 385.
7. *Svelle S., Kolboe S., Swang O., Olsbye U.* // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 12874.
8. *Svelle S., Visur M., Olsbye U., Bjørgen M.* // *Top Catal.* 2011. V. 54. P. 897.
9. *Sun X., Mueller S., Liu Y., Shi H., Haller G.L., Sanches-Sanches M., Veen A.C., Lercher J.A.* // *J. of Catalysis*. 2014. V. 317. P. 185.
10. *Rabiu S., Al-Khattaf S.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. P. 39.
11. *Hill I.M., Hashimi S.A., Bhan A.* // *J. of Catalysis*. 2012. V. 285. P. 115.
12. *Hill I.M., Malek A., Bhan A.* // *ACS Catal.* 2013. V. 3. P. 1992.
13. *Simonetti D.A., Carr R.T., Iglesia E.* // *J. of Catalysis*. 2012. V. 285 P. 19.
14. *Boronat M., Viruela P., Corma A. A.* // *J. Phys. Chem. A*. 1998. V. 102. P. 9863.
15. *Simonetti D.A., Ahn J.H., Iglesia E.* // *Chem. Catal. Chem.* 2011. V. 3. P. 704.
16. *Boronat M., Viruela P., Corma A.* // *J. Phys. Chem. B*. 1999. V. 103. P. 7809.
17. *Aguayo A.T., Mier D., Gayubo A.G., Gamero M., Bilbao J.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. P. 12371.
18. *Kumar P., Thybaut J.W., Svella S., Olsbye U., Marin G.B.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 1491.
19. *Zaidi H.A., Pant K.K.* // *Korean J. of Chem. Engin.* 2010. V. 27. P. 1404.
20. *Huang X., Li H., Xiao W.-D., Chen D.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 299. P. 263.
21. *Chang C.D., Silvestri A.J.* // *J. of Catalysis*. 1977. V. 47 P. 249.
22. *Al-Dughaiher A.S.* // PhD dissertation. The University of Western Ontario. 2014. P. 208.
23. *Zhao T.S., Takemoto T., Tsubaki N.* // *Catalysis Commun.* 2006. V. 7. P. 647.
24. *Горьянова Т.И., Бирюкова Е.Н., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.* // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 3. С. 181 [*Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. № 3. P. 169].
25. *Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Хиврич Е.Н., Колесникова Е.Е., Батова Т.И.* // *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. № 4. С. 259 [*Petrol. Chemistry*. 2013. V. 53. № 4. P. 225].
26. *Батова Т.И., Хиврич Е.Н., Широбокова Г.Н., Колесниченко Н.В., Павлюк Ю.В., Бондаренко Г.Н.* // *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. № 6. С. 431 [*Petrol. Chemistry*. 2013. V. 53. № 6. P. 383].
27. *Yamazaki H., Shima H., Imai H., Yokoi T., Tatsumi T., Kondo J.N.* // *J. Phys. Chem. C*. 2012. P. 24091.
28. *Perez-Uriarte P., Ateka A., Gamero M., Aguayo A.T., Bilbao J.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. P. 6569.
29. *Perez-Uriarte P., Ateka A., Aguayo A.T., Gayoubo A.G., Bilbao J.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 302. P. 801.
30. *Sardesai A., Tartamella T., Lee S.* // *Petrol. Sci. Technol.* 1999. V. 17. P. 273.
31. *Al-Dughaiher A.S., Lasa H.* // *Fuel*. 2014. V. 138. P. 52.
32. *Perez-Uriarte P., Gamero M., Ateka A., Diaz M., Aguayo A.T., Bilbao J.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. P. 1513.
33. *Triantafyllidis C.S., Vlessidis A.G., Nalbandianb L., Evmiridis N.P.* // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2001. V. 47. P. 369.
34. *Ong L.H., Dömök M., Olindo R., van Veen A.C., Lercher J.A.* // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. V. 164. P. 9.
35. *Almutairi S.M.T., Mezari B., Pidko E.A., Magusin P.C.M.M., Hensen E.J.M.* // *J. of Catalysis*. 2013. V. 307. P. 194.
36. *Campbell S.M., Bibby D.M., Coddington J.M., Howe R.F., Meinhold R.H.* // *J. of Catalysis*. 1996. V. 161. P. 338.
37. *Zhang S., Gong Y., Zhang L., Liu Y., Dou T., Xu J., Deng F.* // *Fuel Proc. Tech.* 2015. V. 129. P. 130.
38. *Хаджиев С.Н.* Каталитический крекинг: Справочник нефтепереработчика. Под ред. Ластовкина Г.А., Радченко Е.Д. и Рудина М.Г. Л.: Химия, 1986. 648 с.