

УДК 544.478: 547.313: 661.715.3

ОДНОСТАДИЙНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА: КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ

Е. А. Булучевский, Т. Р. Карпова, Л. Ф. Сайфулина, А. В. Лавренов

ЕВГЕНИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ БУЛУЧЕВСКИЙ – кандидат химических наук, заведующий лабораторией каталитических превращений углеводородов Института проблем переработки углеводородов СО РАН, заведующий кафедрой химической технологии Омского государственного университета им. Ф.М. Достоевского (ОмГУ).

ТАТЬЯНА РАВИЛЬЕВНА КАРПОВА – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов ИППУ СО РАН.

ЛУИЗА ФАРИДОВНА САЙФУЛИНА – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов ИППУ СО РАН, ученый секретарь ИППУ СО РАН.

АЛЕКСАНДР ВАЛЕНТИНОВИЧ ЛАВРЕНОВ – кандидат химических наук, директор ИППУ СО РАН.

644040 Омск, ул. Нефтезаводская 54, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН.

644077 Омск, пр. Мира, 55а, Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского.

E-mail: ktr@ihcp.ru

Рассмотрены перспективные технологии одностадийного получения пропилена из этилена. Представлены основные виды систем, используемых в качестве гетерогенных катализаторов одностадийного получения пропилена из этилена, такие как цеолиты, кремнийалюмофосфаты, мезопористые молекулярные сита, а также никель-, вольфрам-, молибден- и ренийсодержащие катализаторы.

Ключевые слова: пропилен, этилен, крекинг, метатезис, катализаторы.

DIRECT SYNTHESIS OF PROPYLENE FROM ETHYLENE: CATALYSTS AND PROCESSES

E. A. Buluchevskiy, T. R. Karpova, L. F. Sayfulina, A. V. Lavrenov

Promising technologies for a one-stage production of propylene from ethylene were considered. The basic types of catalysis systems used as heterogeneous catalysts for the one-stage production of propylene from ethylene were presented. These are zeolites, silicoaluminophosphates, mesoporous molecular sieves, nickel-, tungsten-, molybdenum- and rhenium-containing catalysts.

Key words: propylene, ethylene, cracking, metathesis, catalysts.

Введение

Пропилен является востребованным сырьем современной промышленности нефтехимического и органического синтеза, используемый для производства полипропилена, акрилонитрила, оксо-спиртов, пропиленоксида и т.д. При этом основная его часть до сих пор вырабатывается как побочный продукт процесса пиролиза, ориентированного на получение этилена. Для удовлетворения растущего спроса на пропилен в настоящее время значительное внимание уделяется разработке целевых процессов его получения, таких как глубокий каталитический крекинг, дегидрирование пропана, синтез алкенов из метанола (МТО) и метатезис этилена и бутенов [1, 2]. Более высокие темпы роста спроса на пропилен по сравнению с этиленом стимулируют интерес к процессам, в которых этилен используется в качестве сырья для получения пропилена. Развитие новых методов получения этилена из компонентов природного газа путем пиролиза этана [1] или окислительной димеризации метана [3], а также из возобновляемого сырья [4] увеличивает перспективность таких процессов.

Существующие в настоящее время технологии получения пропилена из этилена основаны на процессе метатезиса бутенов-2, причем в качестве сырья для получения бутенов-2 в некоторых случаях также используется этилен. Например, Lyondell Petrochemical Co. разработала в 1980-х годах двухступенчатый процесс производства пропилена. На первой стадии в присутствии гомогенного никелевого катализатора часть этилена димеризуют в 2-бутен, который подвергают взаимодействию на второй стадии с остатком этилена на катализаторе WO_3/SiO_2 с получением пропилена [2, 5]. Также технологии получения пропилена на базе этиленового сырья запатентованы компаниями Lummus Technology Inc. [6], Linde [7] и Institut Francais du Petrole [8]. Компанией Lummus Technology Inc. была разработана комбинированная установка димеризации этилена и последующего метатезиса по технологии OCT (Olefins Conversion Technology).

Для снижения капитальных затрат катализаторы димеризации и метатезиса могут размещаться в одном реакционном аппарате [9]. Сначала этилен димеризуется и изомеризуется в присутствии никельсодержащего мезопористого катализатора Ni- $AlSBA-15$ с образованием бутенов-2, которые затем реагируют с избытком этилена на смешанном оксидном катализаторе $MoO_3-SiO_2-Al_2O_3$ с получением пропилена. Удельная активность при 80 °С составляет 48 ммоль/г·ч. Осуществление данного процесса с использованием одного реактора запатентовано компаниями BP International

Limited и Mitsui Chemicals [10, 11]. В данных способах предлагается заполнять реактор двумя или тремя катализаторами. Использование трех катализаторов: димеризации ($Ni/Al_2O_3-SiO_2$), изомеризации (MgO) и метатезиса (WO_3/SiO_2) оказалось более эффективным. Степень превращения этилена за проход составляет 56,4 %, а селективность образования пропилена – 62,4 %, которая может быть увеличена до 97 % за счет рециркуляции непревращенного этилена.

Между тем, нет никаких термодинамических ограничений для реализации процессов димеризации этилена, изомеризации бутена-1 в бутены-2 и метатезиса бутенов-2 на одном полифункциональном катализаторе. Анализ периодической и патентной литературы показал, что такие разработки находятся на стадии исследований, направленных на поиск эффективного катализатора. В данной работе рассмотрены изученные на сегодняшний день гетерогенные каталитические системы получения пропилена из этилена в одну стадию, которые условно можно разделить на два типа: кислотные высокотемпературные катализаторы и полифункциональные низкотемпературные катализаторы.

Кислотные катализаторы

Одностадийное получение пропилена из этилена в присутствии кислотных катализаторов, представленных цеолитами, кремнийалюмофосфатами и мезопористыми молекулярными ситами, проводят при высоких температурах (350-600 °С). Образование пропилена на них протекает по карбений-ионному механизму с образованием олигомеров этилена на кислотных центрах катализатора с последующим крекингом образующихся углеводородов C_{4+} [12-14]. Помимо основных реакций олигомеризации этилена и крекинга олигомеров, протекают побочные реакции переноса водорода и ароматизации, в результате чего образуется широкий спектр продуктов (бутены, алканы C_1-C_4 , алкены C_{5+} , ароматические соединения) и большое количество коксовых отложений.

В реакции получения пропилена из этилена исследованы как мезопористые (HZSM-5, HX, HMOR, HY, H β , MCM-22, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-18) [12-27], так и мезопористые (Al-SBA-15, Al-MCM-41) материалы [5, 21].

Одним из наиболее изученных катализаторов превращений олефинов, в том числе этилена в пропилен, является цеолит HZSM-5 [15, 17, 19, 23-26]. И хотя степень превращения этилена на данных катализаторах может достигать 70 %, выход пропилена при этом не превышает 30 масс. %. Другим типом мезопористых цеолитов изученных в данной ре-

акции являются цеолиты H-SSZ-13 [14, 16, 20]. Они обеспечивают выход пропилена до 60 масс. %.

Наилучших результатов при высокотемпературном превращении этилена в пропилен, по видимому, позволяют добиться микропористые силикаалюмофосфатные катализаторы типа SAPO-34. Впервые SAPO-34 были исследованы в данном процессе еще в первой половине 1980-х годов [22]. Катализаторы SAPO-34 проявляют очень высокую (до 90 %) селективность образования пропилена [12, 13, 18, 27, 28], которую объясняют их молекулярно-ситовыми свойствами [21]. Селективность образования пропилена уменьшается в ряду SAPO-34 > SAPO-18 > SAPO-44 > H β > H-MCM-22 > H-ZSM-5 [15, 21]. Самый высокий выход пропилена – 52 масс. % в присутствии SAPO-34 получен авторами [13] при степени превращения этилена 71 %.

Другим фактором, оказывающим сильное влияние на эффективность цеолитных и алюмосиликатных катализаторов одностадийного получения пропилена из этилена, помимо пористой структуры является кислотность [12, 14-16, 19, 27]. С одной стороны, для обеспечения высокой степени превращения этилена необходима высокая концентрация сильных кислотных центров, с другой – она благоприятствует протеканию побочных реакций, в результате которых образуются парафины, тяжелые олефины, ароматические соединения и кокс. Поэтому максимальный выход пропилена для данных материалов наблюдается для образцов со средней кислотностью.

Зависимость степени превращения этилена от температуры для всех кислотных катализаторов имеет экстремальный характер с максимумом при 400–450 °С. Более высокие температуры приводят к снижению степени превращения этилена, вследствие быстрой дезактивации катализатора и образования кокса на его поверхности [14-16].

Большинство цеолитных и алюмосиликатных катализаторов превращения этилена в пропилен отличаются низкой стабильностью каталитических свойств. Для повышения их стабильности используют различные методы. Например, модифицирование металлами (К, Mg) [19, 26], бором [15], фосфором [15, 19], предварительная активация катализатора водяным паром [19], а также использование двойных каталитических систем [29].

Полифункциональные катализаторы

Действие полифункциональных катализаторов одностадийного получения пропилена из этилена основано на последовательном осуществлении на их поверхности стадий димеризации этиле-

на, изомеризации образующегося бутена-1 в бутены-2 и их метатезиса с этиленом. Указанные превращения осуществляются благодаря химическому составу катализаторов, содержащих активные компоненты метатезиса (MoO_3 , WO_3 , Re_2O_7), распределенные на поверхности оксидного носителя (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2).

В некоторых случаях используется добавка оксидов Ni или Pd как компонентов, обеспечивающих протекание реакции димеризации этилена.

Никельсодержащие катализаторы

В качестве катализаторов селективного получения пропилена из этилена рассматриваются никельсодержащие системы на основе микро- и макропористых силикатов [29-34]. Предлагаемые системы отличаются низкой активностью, увеличение которой возможно при использовании различных методов введения никеля в структуру цеолита. Исследователи Tokyo Institute of Technology предлагают темплатный метод синтеза, обеспечивающий степень превращения этилена в присутствии водяного пара на катализаторе Ni/MCM-41 на уровне 68 % и селективности образования пропилена и бутенов 48 и 4 %, соответственно [30-33]. Авторы подчеркивают, что аналогичный по составу полученный пропиткой катализатор практически неактивен. Приготовление катализаторов Ni/MCM-41 по методу равновесной адсорбции (Otto-von-Guericke-University, Германия) позволяет достигнуть максимальных значений селективности по пропилену и степени превращения этилена – 45 и 36 %, соответственно [32]. Активность Ni/MCM-41 зависит и от вида предшественника никеля [35]. Степень превращения этилена можно повысить до 80 % в присутствии модифицированных катализаторов Ni/AlMCM-41 [36]. В процессе получения пропилена из этилена были исследованы и системы Ni/AlMCM-48 [37].

Основными проблемами этих катализаторов являются достижение приемлемого уровня активности и селективности только при низкой скорости подачи реагентов и необходимость присутствия пара в реакционной смеси. Поскольку мезопористые носители MCM-41 недостаточно устойчивы к присутствию пара, стабильность катализаторов Ni-MCM-41 также является низкой.

Молибден- и вольфрамсодержащие катализаторы

Оксиды молибдена и вольфрама, входящие в состав полифункциональных катализаторов, в процессе синтеза пропилена из этилена отвеча-

ют за осуществление реакции метатезиса этилена с образовавшимся бутеном-2. Катализаторы метатезиса на основе оксида молибдена, нанесенного на оксид алюминия, оксид кремния или алюмосиликаты, привлекают внимание исследователей из-за их относительно низкой цены и высокой активности в мягких условиях. Системы на основе оксида вольфрама менее активны в метатезисе, чем их рений- и молибденсодержащие аналоги, их использование требует проведение процесса при более высоких температурах (300–500 °С). Тем не менее, из-за длительного срока службы, устойчивости к ядам в сырье, возможности регенерации, катализаторы на основе вольфрама остаются очень привлекательными для коммерческого использования.

В одностадийном превращении этилена в пропилен молибден- и вольфрамсодержащие каталитические системы изучены слабо.

Один из первых таких катализаторов, предназначенный для осуществления различных взаимных превращений легких алкенов, в том числе и этилена в пропилен, запатентован компанией Phillips Petroleum в 1969 г. [38]. Катализатор представляет собой MoO_3 или WO_3 , нанесенный на силикагель. На его основе и был реализован первый процесс метатезиса Triolefin. Позднее в состав катализатора был добавлен NiO , что обеспечило содержание бутенов и пропилена в продуктах процесса на уровне 55-70 и 10 масс. %, соответственно [39].

Механизм превращения этилена в пропилен в присутствии катализатора $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ был изучен авторами [40], которые считают, что взаимодействие реагентов протекает с образованием метиленовых комплексов Mo . В ходе каталитических испытаний установлено, что при температуре 300 °С выход пропилена достигает 21 масс. %. Присутствие пропилена в продуктах превращения этилена на катализаторе Mo/SiO_2 было описано в работе [41].

Система WO_3/TiO_2 также была изучена в превращении этилена в пропилен [42]. Установлено, что увеличение кислотных свойств носителя обеспечивает более полное превращение сырья. В ходе анализа состава продуктов было показано, что помимо реакции метатезиса в системе протекают реакции димеризации и изомеризации.

С целью повышения активности катализаторов одностадийного получения пропилена из этилена в их состав дополнительно к компонентам, обеспечивающим протекание реакций метатезиса, вводят компоненты, необходимые для осуществления реакции димеризации этилена (NiO , PdO). Впервые такой катализатор ($\text{NiO-WO}_3/\text{SiO}_2$) также запатентовала Phillips Petroleum [39]. Катализатор состава 2% PdO -10% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, запатентованный

компанией Petro-Tech Chemical Corporation, в проточных условиях при температуре 35 °С и атмосферном давлении обеспечивает степень превращения чистого этилена 80 %, селективность образования пропилена 38,7 масс. % [43]. Наиболее эффективным оказался поликомпонентный катализатор (WO_3 , Re_2O_7 , PdO) высокоселективного превращения этилена в пропилен, описанный в патенте [44] ООО «Объединенный центр исследований и разработок». Оксид алюминия, использованный в качестве носителя катализатора, был подвергнут обработке раствором соляной кислоты, которая приводит к увеличению селективности образования пропилена с 67,4 до 91,0 % при степени превращения 25 и 10 % соответственно.

В последнее десятилетие французскими исследователями предложен другой тип вольфрамсодержащего катализатора прямого превращения этилена в пропилен на основе гидрида вольфрама, нанесенного на Al_2O_3 [45-47]. Разработчики подчеркивают полифункциональность предложенной системы, которая необходима для последовательного превращения этилена в пропилен в ходе протекания реакций димеризации, изомеризации и метатезиса. Также ими предложено строение активного центра катализатора $\text{W}(\text{H})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, который обеспечивает высокоселективное превращение этилена в пропилен на уровне 90–95 % при максимальной степени превращения этилена – 40 %. Однако недостатком катализатора является сложность синтеза, быстрая дезактивация и отсутствие возможности регенерации. Позднее той же группой исследователей был изучен вольфрамовый оксотриметилловый комплекс $[(\equiv\text{Si}-\text{O}-)\text{W}(=\text{O})\text{Me}_3]$, сформированный на поверхности SiO_2 , который также позволяет получать пропилен из этилена с селективностью 93 % [48].

Ренийсодержащие катализаторы

Система $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является хорошо известным активным и селективным катализатором метатезиса. Преимуществом ренийсодержащих катализаторов является возможность проведения процесса уже при комнатной температуре.

Ренийоксидный катализатор одностадийного получения пропилена из этилена, полученный на основе оксида алюминия, модифицированного фтором, обеспечивает степень превращения этилена на уровне 13 % при селективности образования пропилена 65 % [49]. Другой ренийсодержащий катализатор, нанесенный на $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, разработан сотрудниками Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН [50] обеспечивает выход пропилена до 38 %.

Исследование влияния кислотности носителя на основные показатели процесса было изучено в работе [44]. Показано, что предварительная обработка алюмооксидного носителя раствором соляной кислоты способствует увеличению селективности образования пропилена с 67 до 91 % (при этом степень превращения этилена снижается с 59 до 10 %). Авторами [51] путем варьирования содержания NiSO_4 в составе системы $\text{NiSO}_4/\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ было показано, что увеличение кислотности катализатора позволяет достичь степени превращения этилена на уровне 55-63 %, при этом выход пропилена составляет 27-31 масс. %. Недостатком предлагаемого катализатора является низкая селективность образования пропилена (не более 49 %) и быстрая дезактивация в результате отложения на поверхности катализатора высокомолекулярных продуктов.

С целью повышения активности катализаторов одностадийного получения пропилена из этилена в их состав дополнительно к компонентам, обеспечивающим протекание реакций метатезиса, вводят компоненты, необходимые для осуществления реакции димеризации этилена (NiO , PdO). В Институте проблем переработки углеводородов СО РАН были разработаны ренийоксидные катализаторы на основе алюмоборатного носителя, дополнительно содержащие NiO или PdO (табл.) [52-54]. Показано, что присутствие в составе полифункционального катализатора PdO в сравнении с NiO позволяет увеличить степень превращения этилена с 17 до 22 %. Селективность образования пропилена при этом снижается лишь на 6,3 % (с 71,6 до 65,3 %). Это связано, в первую очередь, с большей активностью палладийсодержащих образцов в олигомеризации этилена и с большей их

селективностью в образовании бутенов. Повышенные степени превращения этилена до 93 % и выхода пропилена до 42 % возможно за счет изменения параметров процесса – снижения массовой скорости подачи этилена и повышения давления.

Использование в качестве носителя для Pd , Re -катализатора более кислотного сульфатированного диоксида циркония позволило достичь при температуре 80 °С выхода пропилена – 56 масс. % при степени превращения этилена 86 % [55, 56]. Однако, активность и селективность данных катализаторов значительно снижаются с увеличением времени их работы, что связано с дезактивацией активных центров метатезиса. Так, в течение первого часа работы степень превращения этилена снижается с 86 до 63 %, а селективность по пропилену падает с 65 до 45 масс.%. Для увеличения стабильности катализатора $\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ в состав носителя был добавлен оксид алюминия [57]. В таблице представлены степени превращения этилена (X) и выход пропилена (Y) для температур 40 и 80 °С на ренийсодержащих катализаторах, разработанных в ИППУ СО РАН. Там же приведены соотношения экспериментальных значений выхода пропилена к значениям, рассчитанным исходя из равновесия реакции этенолиза бутенов-2 ($Y/Y_{\text{равн}}$) [58]. Как видно из таблицы, повышение температуры процесса приводит к снижению $Y/Y_{\text{равн}}$ за счет интенсивного протекания реакций олигомеризации алкенов C_{4+} вторичной олигомеризации.

Помимо природы и кислотности носителя на активность полифункциональных ренийсодержащих катализаторов оказывают влияние тип предшественников активных компонентов, их содержание, а также последовательность их нанесения.

Таблица

Показатели процесса одностадийного получения пропилена из этилена на полифункциональных катализаторах на основе анионмодифицированных оксидов металлов

Катализатор	T, °С	X, %	Y, масс. %	Y/Y _{рав}
$\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	40	16	12	0,93
$\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	80	17	11	0,81
$\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (из H_2PdCl_4)	40	9	9	0,98
$\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (из H_2PdCl_4)	80	22	16	0,94
$\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (из $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$)	40	14	13	0,99
$\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (из $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$)	80	16	11	0,92
$\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	40	66	45	0,83
$\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	80	86	56	0,93
$\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (40 масс.% Al_2O_3)	40	60	42	0,84
$\text{PdO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 40% (40 масс. % Al_2O_3)	80	70	43	0,78

Исследование влияния природы предшественника на активность катализаторов PdO-Re₂O₇/B₂O₃-Al₂O₃ изучена в работе [54]. Образцы, синтезированные из хлоридного комплекса палладия, вне зависимости от содержания металла и условий процесса, всегда обеспечивают несколько более высокую степень превращения этилена по сравнению с синтезированными из аммиакатного предшественника. Среди образцов, приготовленных из предшественников одного типа, более активными оказываются образцы с содержанием палладия 0,5 масс. %.

Содержание оксида рения для систем NiO-Re₂O₇/B₂O₃-Al₂O₃ и PdO-Re₂O₇/SO₄²⁻-ZrO₂, не оказывает значительного влияния на каталитические свойства исследуемых образцов: увеличение его содержания от 2 до 10 масс. % приводит к росту выхода пропилена в пределах 10 % [52, 55, 57].

Изучение влияния последовательности нанесения предшественников активных компонентов для системы и PdO-Re₂O₇/SO₄²⁻-ZrO₂ показало, что селективное получение пропилена из этилена возможно на катализаторах, приготовленных с использованием последовательной пропитки носителя растворами предшественника палладия, а затем рения (выход пропилена 42-62 масс. %) [55]. Введение рения и палладия в обратной последовательности или из одного пропиточного раствора приводит к формированию катализаторов, на которых основным направлением процесса является олигомеризация.

Исследование влияния условий процесса одностадийного синтеза пропилена из этилена показало, что при одной и той же температуре с ростом времени контакта, а, следовательно, и степени превращения этилена, наблюдается тенденция к снижению селективности образования пропилена. Это согласуется со снижением равновесных значений выхода пропилена, т.к. при высоких степенях превращения увеличивается доля продуктов димеризации и кросс-метатезиса бутенов в продуктах реакции [58]. Также селективность снижается с ростом температуры процесса при близких значениях степени превращения этилена, что можно объяснить интенсификацией олигомеризационных превращений этилена и бутенов.

Заключение

Увеличение объемов выработки этилена в результате роста мощностей пиролиза этана и развития технологий получения биоэтилена, на фоне возрастающего спроса на пропилен, позволяют говорить о востребованности в ближайшем будущем технологий и катализаторов процесса получе-

ния пропилена из этилена. Наиболее перспективным видится подход к созданию таких технологий, основанный на использовании полифункциональных катализаторов, обеспечивающих одновременное протекание димеризации этилена, позиционной изомеризации бутенов и этенолиза бутенов-2. Использование таких катализаторов в условиях рециркуляции этилена и алкенов C₄₊ может обеспечить высокую селективность процесса по пропилену. При этом, несмотря на широкий спектр исследуемых систем и значительный объем накопленных данных, задача разработки стабильного катализатора одностадийного превращения этилена в пропилен, пригодного для промышленной эксплуатации, по-прежнему остается актуальной.

Литература

1. Plotkin J.S. Catal. Today. 2005. v. 106. p. 10–14.
2. Mol J.C. J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. v. 213. p. 39–45.
3. Suzuki Sh., Sasaki T., Kojima T. et al. Energy Fuels. 1996. №10. p. 531–536.
4. Zhang M., Yu Y. Ind. Eng. Chem. Res. 2013. v. 52. p. 9505–9514.
5. Patent USA №8395005. 2013.
6. Патент РФ №2383522. опублик. 10.03.2010.
7. Patent DE №102006039906. 2008.
8. Patent USA №7868216. 2011.
9. Andrei R.D., Popa M.I., Fajula F. et al. ACS Catal. 2015. v. 5. p. 2774–2777.
10. Patent USA №5723713. 1998.
11. Patent USA 2011/0124938. 2011.
12. Kim H.J., Kim J.-W., Kim N. et al. Molecular Catalysis. 2017. v. 438. p. 86–92.
13. Oikawa H., Shibata Y., Baba T. Appl. Catal. A. 2006. v. 312. p. 181–185.
14. Dai W., Sun X., Tang B. et al. J. Catal. 2014. v. 314. p. 10–20.
15. Lin B., Zhang Q., Wang Y. Ind. Eng. Chem. Res. 2009. v. 48. p. 10788–10795.
16. Jun J.-W., Khan N.A., Seo P.W. et al. Chem. Eng. J. 2016. v. 303. p. 667–674.
17. Xia W., Wang F., Mu X. et al. Catal. Commun. 2017. v. 91. p. 62–66.
18. Epelde E., Ibáñez M., Valecillos J., et al. Appl. Catal. A. 2017. v. 547. p. 176–182.
19. Epelde E., Aguayo A.T., Olazar M. et al. Appl. Catal. A. 2014. v. 479. p. 17–25.
20. Bhadra B.N., Seo P.W., Khan N.A. et al. Catal. Today. 2017. v. 298. p. 53–60.
21. Koyama T., Hayashi Y., Horie H. et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. v. 12. p. 2541–2554.
22. Patent USA №4527001. 1985.
23. Patent USA №8450551. 2013.
24. Patent USA 2010/0204532. 2010.
25. Patent USA 2010/0197986. 2010.
26. Ding X., Li Ch., Yang Ch. Energy Fuels. 2010. v. 24. p. 3760–3763.

27. *Iwase Y., Motokura K., Koyama T.-r. et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. v. 11. p. 9268–9277.
28. *Li J.; Yue Q.; Liu Z. et al.* J. Catal. 2008. v. 29. p. 660–664.
29. *Duan C., Zhang X., Zhou R. et al.* Fuel Process. Technol. 2013. v. 108. p. 31–40.
30. *Iwamoto M.* Molecules. 2011. v. 16. p. 7844–7863.
31. *Iwamoto M.* Catal. Surv. Asia. 2008. №12. P. 28–37.
32. *Ikeda K., Kawamura Y., Yamamoto T. et al.* Catal. Commun. 2008. v. 9. p. 106–110.
33. *Iwamoto M., Kosugi Y. J.* Phys. Chem. C. 2007. v. 111. p. 13–15.
34. WO №2004/022228, 2004.
35. *Lehmann T., Wolff T., Zahn V.M. et al.* Catal. Commun. 2011. v. 12. p. 368–374.
36. *Perea L.A., Wolff T., Veit P. et al.* J. Catal. 2013. v. 305. p. 154–168.
37. *Frey A.S., Hinrichsen O.* Micropor. Mesopor. Mater. 2012. v. 164. p. 164–171.
38. Patent USA №3431316. 1969.
39. Patent USA №3689589. 1972.
40. *O'Neill P.P., Rooney J.J.* J. Amer. Chem. Soc. 1972. v. 94. p.4383–4384.
41. *Katsumi T., Kenichi T.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1987. v. 83. p. 1859–1868.
42. *Yamaguchi T., Tanaka Y., Tanabe K.* J. Catal. 1980. №65. p. 442–447.
43. Patent USA №3728415. 1973.
44. Патент РФ №2370314. опубл. 20.10.2009.
45. *Taoufik M., Le Roux E., Thivolle-Cazat J., Basset J.-M.* Angew. Chem. Int. Ed. 2007. v. 46. p. 7202–7205.
46. Patent USA №7638672. 2009.
47. Patent USA №2010/0197482. 2010.
48. *Hamieh A., Chen Y., Abdel-Azeim S. et al.* ACS Catal. 2015. v. 5. p. 2164–2171.
49. Патент РФ №2292951. опубл. 10.02.2007.
50. Патент РФ №2457900. опубл. 10.08.2012.
51. *Li L., Dimitrova Palcheva R., Jens K.-J.* Top Catal. 2013. v. 56. p. 783–788.
52. Патент РФ №2427421. опубл. 27.08.2011.
53. *Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Карпова Т.Р. и др.* Химия в интересах устойчивого развития. 2011. №1. с. 87–95.
54. *Булучевский Е.А., Михайлова М.С., Лавренов А.В.* Химия в интересах устойчивого развития. 2013. №1. с. 55–59.
55. *Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Лавренов А.В.* Журнал Сибирского федерального университета, серия «Химия». 2014. т. 7. №4. с. 526–535.
56. *Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Богданец Е.Н.* Катализ в промышленности. 2015. №2. с. 9–16.
57. Патент РФ №2594888. опубл. 20.08.2016.
58. *Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф.* Химия в интересах устойчивого развития. 2014. т. 22. №6. с. 561–567.