

УДК 544.478.42

Основные факторы, определяющие активность бифункциональных экологически чистых катализаторов скелетной изомеризации гексана

Г. Г. ВОЛКОВА, А. А. БУДНЕВА, А. С. ШАЛЫГИН, А. Н. САЛАНОВ, Р. В. ПЕТРОВ, С. И. РЕШЕТНИКОВ, Е. А. ПАУКШТИС

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: ggvolkova@catalysis.ru*

(Поступила 26.04.11)

Аннотация

Исследован ряд экологически чистых высокоэффективных бифункциональных катализаторов скелетной изомеризации гексана. Показано, что активность катализаторов преимущественно определяется кислотными свойствами. Выявлены зависимости скорости реакции и селективности по целевым продуктам от концентрации льюисовских кислотных центров, в то время как содержание бренстедовских кислотных центров поддерживалось примерно постоянным. Полученные данные могут служить основой для разработки отечественных высокоэффективных катализаторов скелетной изомеризации легких бензинов, с помощью которых можно получать разветвленные изомеры углеводородов C_5-C_8 с октановым числом 92–105.

Ключевые слова: бифункциональные катализаторы, скелетная изомеризация, гексан, сульфатированный диоксид циркония

ВВЕДЕНИЕ

Процесс скелетной изомеризации алканов представляется наиболее перспективным способом повышения октанового числа моторных топлив: изомеризация легких бензинов позволяет из линейных углеводородов C_5-C_8 с низким октановым числом (о. ч. 0–62) получать разветвленные изомеры с о. ч. 92–105. В России доля процессов изомеризации в ряду различных процессов повышения октанового числа составляет всего 0.2 %, тогда как в США этот показатель достигает 5.6 %. В связи с ограничением содержания ароматических соединений в бензинах, долю продуктов изомеризации в товарных топливах в развитых странах планируется довести до 15 %. Самые перспективные технологии изомеризации парафинов – разработки фирм UOP (США) и IFR (Франция), в которых используются хлорорганические соединения [1]. Однако при

их попадании в атмосферу образуются диоксины – вещества, в 10^5 раз более токсичные, чем синильная кислота, способные накапливаться и вызывать образование раковых опухолей [2].

Поиск экологичных способов проведения процесса изомеризации легких бензинов, без использования галогенов, проводится в нескольких направлениях. Широко исследуются катализаторы на основе оксидов металлов, обработанных различными кислотными группами: сульфатами [3–9], вольфраматами [10, 11], – а также катализаторы на основе солей гетерополикислот [12–16]. Известно, что активность катализаторов на основе оксидов металлов в существенной мере зависит от условий приготовления. Например, активность катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония, имеющих одинаковую структуру и равную концентрацию сульфатных групп на поверхности, может различаться на порядок [17].

В настоящее время остается открытым вопрос, какие параметры являются критическими для данных катализаторов: бренstedовские (БКЦ) или льюисовские кислотные центры (ЛКЦ), или наличие обоих типов центров на поверхности катализаторов в необходимом количестве [18–21]? В последнее время ряд авторов рассматривает участие ЛКЦ в механизме реакции скелетной изомеризации алканов [22–24].

Цель данной работы – установление основных параметров, определяющих активность бифункциональных катализаторов скелетной изомеризации гексана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

1 % Pt/WO_x/ZrO₂. Катализатор получали нанесением по влагеомкости соли вольфрама и платинохлористоводородной кислоты на гидроксид циркония, осажденный аммиаком при pH 10. После нанесения образец сушили и прокаливали на воздухе при 700 °С в течение 3 ч.

1 % Pt/SO₄/ZrO₂. Катализатор получали нанесением по влагеомкости серной кислоты или солей серной кислоты на гидроксид циркония, осажденный из раствора азотнокислой соли аммиаком при pH 7.0–9.0. После нанесения образец сушили и прокаливали при температуре 630–660 °С, затем вводили платину путем нанесения по влагеомкости раствора платинохлористоводородной кислоты. Высушенный образец прокаливали при температуре не выше 500 °С в течение 3 ч.

1 % Pt/Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5). Катализаторы получали методом осаждения. Раствор соли нитрата цезия (0.1 моль/л) при постоянном перемешивании по каплям приливали к смеси растворов фосфорвольфрамовой гетерополикислоты (0.1 моль/л) и платинохлористоводородной кислоты (0.1 моль/л), взятых в требуемом соотношении. Полученную суспензию перемешивали в течение 24 ч, затем осадок выпаривали и прокаливали при температуре 300 °С в течение 3 ч.

Микроснимки прокаленных образцов получены с помощью автоэмиссионного микроскопа Bs-350, TESLA.

Исследование катализаторов методом ИКС молекул-зондов

Адсорбция пиридина. Кислотные свойства катализаторов изучены методом ИКС адсорбированного пиридина (полоса поглощения при 1540 см⁻¹ для БКЦ и 1450 см⁻¹ для ЛКЦ). Образцы прессовали в виде тонких таблеток, содержащих 30–50 мг/см² катализатора. Перед адсорбцией пиридина образцы вакуумировали в ИК-ячейке при температуре 250 °С, затем снижали температуру до 150 °С, адсорбировали пиридин при давлении насыщенного пара в течение 15 мин. Избыток пиридина удаляли вакуумированием образцов при 150 °С в течение 30 мин. Все спектры регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Shimadzu FTIR-8300 в области 400–6000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

Количество центров каждого типа рассчитывали по формуле

$$N = A / (\rho A_0) \quad (1)$$

где A – интегральное поглощение ИК-полос адсорбированного вещества (в данном случае пиридина) на бренstedовских или льюисовских кислотных центрах, см⁻¹; ρ – масса образца, нормализованная на площадь таблетки, г/см²; A_0 – молярный интегральный коэффициент поглощения, равный 3.0 для БКЦ и 3.5 для ЛКЦ, см/мкмоль [25]. Величину A_0 оценивали отдельно для БКЦ и ЛКЦ путем титрования пиридином модельных систем, обладающих только бренstedовской (гетерополикислоты) или льюисовской (NaX) кислотностью при определенной температуре, когда отсутствует адсорбция пиридина на стенках кюветы. Методика измерения коэффициента A_0 описана в работах [25, 26].

Силу протонных центров характеризовали значением PA , вычисленным по зависимости $PA = [\lg(3400 - \nu_{NH})] : 0.0023 - 51$ (2) где PA – энергия отрыва протона, кДж/моль; 3400 – положение полосы невозмущенной связи NH для иона пиридиния; ν_{NH} – положение центра тяжести полосы валентного колебания иона пиридиния, определенного из контура линии в области 3400–1800 см⁻¹; 0.0023 и 51 – эмпирические коэффициенты, определенные из линейной зависимости $\lg(3400 - \nu_{NH})$ от PA для различных бренstedовских центров [25].

Адсорбция СО. Для изучения кислотных свойств использовали метод ИК-спектроскопии адсорбированного СО (полоса поглощения 2150–2175 и 2185–2200 см^{-1} для БКЦ и ЛКЦ соответственно). Образцы прессовали в виде тонких таблеток, содержащих 15–20 $\text{мг}/\text{см}^2$ катализатора. Образцы восстанавливали в атмосфере водорода в ИК-ячейке при температуре 200 °С, затем охлаждали до –173 °С и проводили дозированную адсорбцию СО. ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Shimadzu 8300 с разрешением 4 см^{-1} .

Количество центров каждого типа рассчитывали по формуле (1), где $A_0 = 0.8$ $\text{см}/\text{мкмоль}$ для полосы 2185–2200 см^{-1} и 2.6 $\text{см}/\text{мкмоль}$ для полосы 2150–2175 см^{-1} . Методика измерения коэффициента A_0 описана в работе [25].

Исследование каталитических свойств

Образцы катализаторов, полученные по приведенным выше методикам, испытаны в реакции скелетной изомеризации гексана в проточном реакторе с хроматографическим анализом газообразных и жидких продуктов. Давление в реакторе составляло 3 атм, температура варьировалась в интервале 200–270 °С, соотношение H_2 : гексан = 2 : 1. Перед проведением реакции катализаторы восстанавливали в смеси водорода с гелием при температуре 200 °С в течение 2 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На бифункциональных катализаторах скелетной изомеризации парафиновых углеводородов обычно реализуется бифункциональный механизм изомеризации, по которому образование промежуточных соединений – олефинов – происходит на металлических центрах в результате реакции дегидрирования, а изомеризация олефинов осуществляется на кислотных центрах, после чего гидрирование полученных изомеров протекает снова на металлических центрах [27]. Для определения состава наиболее активных экологичных бифункциональных катализаторов исследованы оксиды циркония, обработанные сульфатами, вольфраматами, а также кислые цезиевые

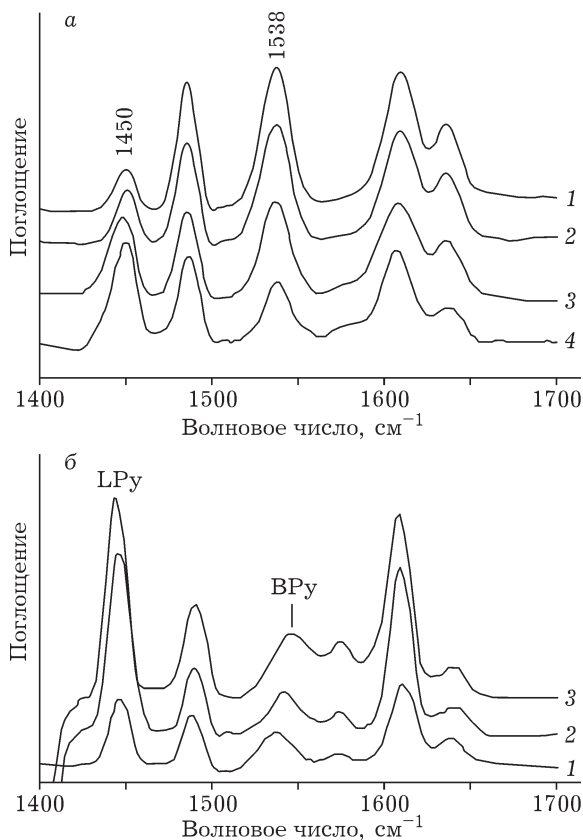


Рис. 1. ИК-спектры адсорбированного пиридина на катализаторах: а – Pt/Cs₂H_{3-x}PW₁₂O₄₀, x = 1 (1), 1.5 (2), 2 (3), 2.5 (4); б – Pt/WO_x/ZrO₂ (1), Pt/SO₄/ZrO₂ (2, 3).

соли фосфорвольфрамовой гетерополиоксидной кислоты с добавками платины. С целью исключить влияние металлического центра на активность катализаторов концентрация платины не изменялась.

Результаты исследования кислотных свойств бифункциональных катализаторов методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина приведены на рис. 1, 2 и в табл. 1. Содержание на поверхности БКЦ и ЛКЦ для исследуемых образцов различается в 3–4 раза. Наибольшее количество БКЦ (139–118 $\text{мкмоль}/\text{г}$) зарегистрировано на образцах Cs_{1–2}PW, а максимальное количество ЛКЦ (105–110 $\text{мкмоль}/\text{г}$) отмечено для образцов на основе сульфатированного диоксида циркония. Протонная аффинность (РА) представляет относительную шкалу силы БКЦ на поверхности катализаторов. Системы на основе кислых цезиевых солей фосфорвольфрамовой гетерополиоксидной кислоты обладают более сильными

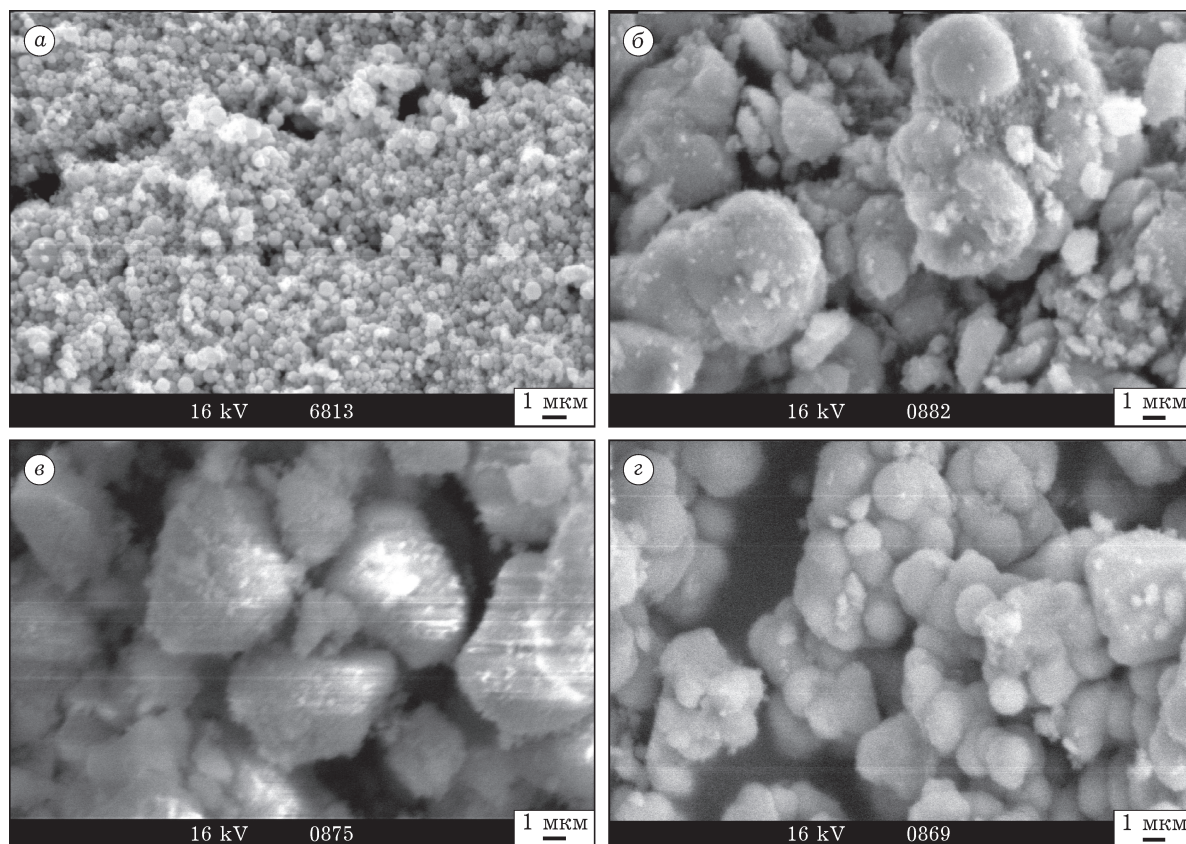


Рис. 2. СЭМ-фотографии образцов катализаторов: а – Pt/Cs₂HPW₁₂O₄₀; б, в – Pt/SO₄/ZrO₂; г – Pt/WO_x/ZrO₂.

БКЦ по сравнению с системами SO₄/ZrO₂ и WO_x/ZrO₂. Общая льюисовская кислотность образцов на основе SO₄/ZrO₂ хорошо согласуется с результатами, определенными по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина или адсорбированного СО (100–121 мкмоль/г) для систем на основе сульфатированного циркония, полученных различными методами [28–30].

Концентрации БКЦ и ЛКЦ на поверхности катализатора на основе WO_x/ZrO₂ составляют 38 и 37 мкмоль/г соответственно, что в несколько раз ниже таковых для других исследуемых систем. Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными (34–35 мкмоль/г) [31, 32].

Таким образом, результаты измерения кислотных свойств показали, что катализа-

ТАБЛИЦА 1

Удельная поверхность, концентрация и сила кислотных центров бифункциональных катализаторов

Образцы	$S_{уд}$, м ² /г	Бренстедовские кислотные центры		Льюисовские кислотные центры
		N , мкмоль/г	PA , кДж/моль	N , мкмоль/г
Pt/Cs ₁ H ₂ PW ₁₂ O ₄₀	37	139	1120	25
Pt/Cs _{1.5} H _{1.5} PW ₁₂ O ₄₀	57	128	1120	32
Pt/Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	103	118	1150	57
Pt/Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	216	48	1150	63
Pt/SO ₄ /ZrO ₂	115	70	1160	110
Pt/WO _x /ZrO ₂	75	38	1180	37

ТАБЛИЦА 2

Активность и селективность по диметилбутанам (ДМБ) бифункциональных катализаторов в реакции скелетной изомеризации гексана

Образцы	T, °C	W, 10 ⁻⁸ моль/(г·с)	Селективность по ДМБ, %
1 % Pt/Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	200	220	20.6
1 % Pt/WO _x /ZrO ₂	270	200	18.9
1 % Pt/SO ₄ /ZrO ₂	200	400	23.2

торы на основе сульфатированного циркония отличаются от других систем значительным увеличением количества ЛКЦ.

Величина удельной поверхности (см. табл. 1) существенно различается для катализаторов на основе кислых цезиевых солей фосфорвольфрамовой гетерополикислоты. Но системы, представляющие наибольший интерес для скелетной изомеризации алканов, – Pt/Cs₂HPW₁₂O₄₀ [14, 15], Pt/WO_x/ZrO₂ и Pt/SO₄/ZrO₂ – характеризуются близкими значениями удельной поверхности (75–115 м²/г). На фотографиях поверхности данных образцов (см. рис. 2) заметны значительные расхождения в формировании внешней поверхности катализаторов. Катализаторы на основе CsPW имеют “губчатую” текстуру с размером вторичных частиц 100–1000 нм, которые состоят из первичных частиц размером 10–30 нм. Размеры частиц диоксида циркония, обработанного сульфатами или вольфраматами, в 10 и более раз превосходят размеры частиц систем на основе CsPW.

ТАБЛИЦА 3

Состав катализаторов, pH осаждения и концентрация льюисовских (ЛКЦ) и бренстедовских (БКЦ) центров на бифункциональных катализаторах на основе сульфатированного диоксида циркония (SZ)

Катализаторы	Состав, мас. %	pH	N, мкмоль/г	
			ЛКЦ	БКЦ
SZ-1	0.3Pt/ SO ₄ ²⁻ /Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ (SO ₄ ²⁻ 6, Al ₂ O ₃ 2.5)	7.0	50	85
				140
SZ-2	0.3Pt/ SO ₄ ²⁻ /Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ (SO ₄ ²⁻ 6, Al ₂ O ₃ 2.5)	10.0	150	140
SZ-3	0.3Pt ²⁺ / SO ₄ ²⁻ /Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ (SO ₄ ²⁻ 9, Al ₂ O ₃ 2.9)	11.5	250	170
	0.3Pt/ SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ (SO ₄ ²⁻ 5.1 [30])	н. д.	121	37

Примечание. н. д. – нет данных.

Каталитические свойства образцов представлены в табл. 2. Активность и селективность по целевым продуктам исследованных катализаторов значительно различается. Наименьшую активность показал катализатор Pt/WO_x/ZrO₂, причем при температуре 200 °C скорость реакции не превышала 20 моль/(г·с). Промежуточные результаты получены для катализатора на основе гетерополисоединения Pt/Cs₂HPW₁₂O₄₀. Наибольшая скорость реакции скелетной изомеризации гексана отмечена для образца на основе сульфатированного циркония. Исследование кислотных свойств также показало, что в катализаторах на основе сульфатированного циркония количество ЛКЦ значительно больше по сравнению с другими системами, поэтому для детального исследования факторов, определяющих активность бифункциональных экологических катализаторов скелетной изомеризации гексана, выбран катализатор Pt/SO₄/ZrO₂.

Для проверки предположения о ключевой роли ЛКЦ в активности катализаторов на основе сульфатированного циркония необходимо было разработать метод приготовления, позволяющий изменять концентрацию ЛКЦ на поверхности катализатора таким образом, чтобы все остальные параметры (концентрация БКЦ, содержание благородного металла и т. д.) оставались неизменными. Нами предложен *новый* способ получения катализатора, который заключается в следующем: серную кислоту или соли серной кислоты наносят по влагоемкости на совместный гидроксид

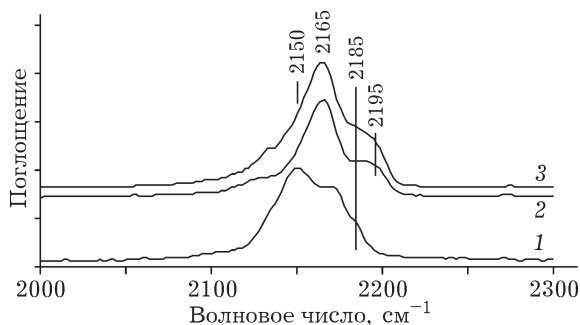


Рис. 3. ИК-спектры адсорбированного СО при температуре 100 К и давлении 100 торр на катализаторах Pt/SO₄²⁻/Al₂O₃/ZrO₂, полученных при различных условиях: SZ-1 (1), SZ-2 (2), SZ-3 (3). Обозн. см. табл. 3.

циркония-алюминия, осажденный из растворов азотнокислых солей аммиаком при pH 7–11.5. После нанесения образец сушат и прокаливают при температуре 630–660 °С, после чего вводят платину путем нанесения по влагоемкости платинохлористоводородной кислоты. Высушенный образец прокаливают при температуре не выше 500 °С в течение 3 ч, таблетуют и измельчают. Фракцию катализатора размером 0.5–1 мм загружают в реактор.

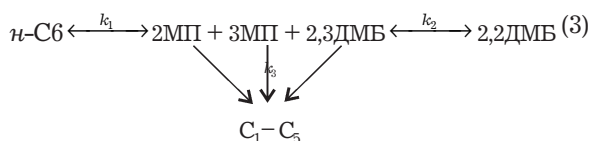
В табл. 3 приведены данные по составу катализаторов на основе сульфатированного циркония и кислотным свойствам, полученные методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Видно, что изменение условий приготовления образцов существенно влияет на концентрацию ЛКЦ, при этом содержание БКЦ остается практически неизменным. Для сравнения здесь же приведен состав катализатора, описанный в работе [30], с максимальной концентрацией ЛКЦ, известной из открытой печати (около 120 мкмоль/л). На рис. 3 приведены ИК-спектры адсорбированного СО на катализаторах с содержанием ЛКЦ в диапазоне 50–250 мкмоль/г.

Экспериментальное исследование кинетических закономерностей

При изучении кинетики изомеризации *n*-гексана на сверхкислотах [33] было показано, что процесс протекает в три стадии. Самая быстрая стадия – образование 3-метилпентана (ЗМП) из 2-метилпентана (2МП), протекающее без изменения числа третичных углеродных атомов. Далее изомеризации под-

вергается равновесная смесь метилпентанов до равновесия с 2,3-диметилбутаном (2,3ДМБ). Реакции изомеризации *n*-гексана и образование 2,2-диметилбутана (2,2ДМБ) характеризуются сопоставимыми скоростями.

Аналогичные результаты получены при изомеризации *n*-гексана на катализаторах HF-SbF₅ [34]. В этой связи при расчете констант, характеризующих активность и селективность катализатора, принята следующая схема реакций:



На скорость изомеризации влияет ряд факторов, характеризующих как состав смеси, так и условия проведения реакции. Однако, как упоминается в большинстве работ, наблюдается первый порядок по реагирующему веществу в широком диапазоне времени контакта и концентрации реагентов.

Для определения численного значения кинетических констант скоростей реакций использовалась математическая модель идеального вытеснения в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{d\tau} &= -k_1 C_1 \left(1 - \frac{C_2}{C_1 K_{e1}}\right) \\ \frac{dC_2}{d\tau} &= k_1 C_1 \left(1 - \frac{C_2}{C_1 K_{e1}}\right) - k_2 C_2 \left(1 - \frac{C_3}{C_2 K_{e2}}\right) - k_3 C_3 \\ \frac{dC_3}{d\tau} &= k_2 C_2 \left(1 - \frac{C_3}{C_2 K_{e2}}\right) \\ \frac{dC_4}{d\tau} &= k_3 C_3 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\tau = 0: C_1 = C_1^0, C_i = 0, i = 2, 3, 4$$

где C₁–C₄ – молярная доля *n*-гексана, смеси 2МП + 3МП + 2,3ДМБ, 2,2ДМБ и продуктов крекинга соответственно; τ – время контакта; k_i – константы скоростей реакций; K_{ei} – константы равновесия реакций превращения *n*-гексана и образования 2,2ДМБ.

Расчет кинетических констант проводился в следующей последовательности.

1. Исходя из значений энтропии и энтальпии *n*-гексана, 2МП, 3МП, 2,3ДМБ и 2,2ДМБ, рассчитывалось термодинамическое равновесие и определялись равновесные значения их концентраций для каждой температуры (рис. 4).

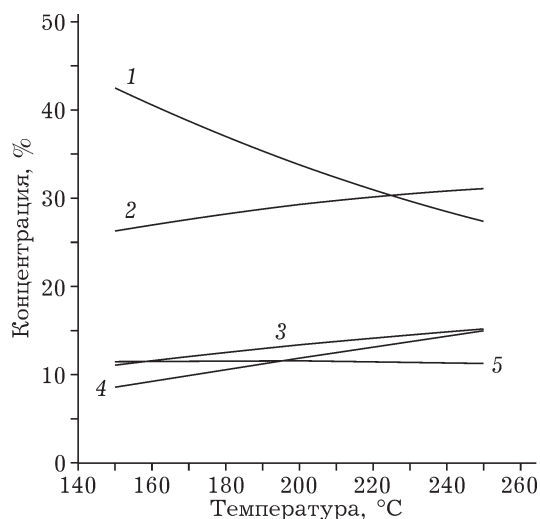


Рис. 4. Зависимость равновесного состава продуктов изомеризации *n*-гексана от температуры: 1 – 2,2ДМБ, 2 – 2МП, 3 – 3МП, 4 – *n*-С₆, 5 – 2,3МП.

2. Исходя из равновесных концентраций определялись константы равновесия стадий уравнения (3).

3. При заданных константах равновесия определялись константы скоростей реакций на основе описания экспериментальных данных.

На рис. 5 показаны расчетные и экспериментальные данные, полученные на катализаторе SZ-2 (ЛКЦ 150 мкмоль/г) при различных значениях времени контакта и температуры. Видно, что результаты математического моделирования достаточно хорошо описывают экспериментальные данные. Аналогичным образом описаны литературные данные

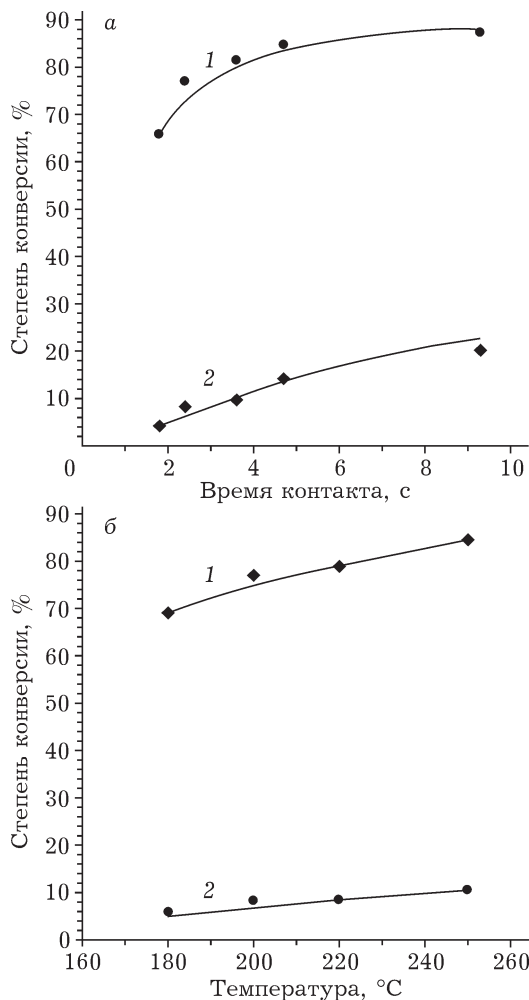


Рис. 5. Кривые зависимости степени конверсии *n*-гексана (1) и концентрации 2,2 ДМБ (2) на катализаторе SZ-2 от времени (а) и температуры (б) контакта ($P = 1$ МПа, $H_2 : C_6H_{14} = 5$). Точками обозначены экспериментальные данные, линиями – расчетные данные.

ТАБЛИЦА 4

Экспериментальные и расчетные кинетические данные для скелетной изомеризации *n*-гексана на катализаторах SZ-2 и SZ-3 (давление 0.3 МПа, температура 200 °С)

Параметры	SZ-2 (ЛКЦ 150 мкмоль/г)		SZ-3 (ЛКЦ 250 мкмоль/г)	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
Концентрация 2,2ДМБ, %	1.5	1.5	4.6	4.5
Концентрация 2МП + 3МП + 2.3ДМБ, %	35.1	34.8	59.86	60.0
Степень конверсии <i>n</i> -С ₆ , %	40.3	40.2	69.2	69.3
Константы скорости, с ⁻¹ :				
k_1	–	0.224	–	0.909
k_{-1}	–	0.048	–	0.200
k_2	–	0.033	–	0.073
k_{-2}	–	0.053	–	0.120
Скорость подачи <i>n</i> -гексана, ч ⁻¹	2.79	2.79	4.68	4.68
Отношение $H_2 : n-C_6$	2.09	2.09	1.87	1.87

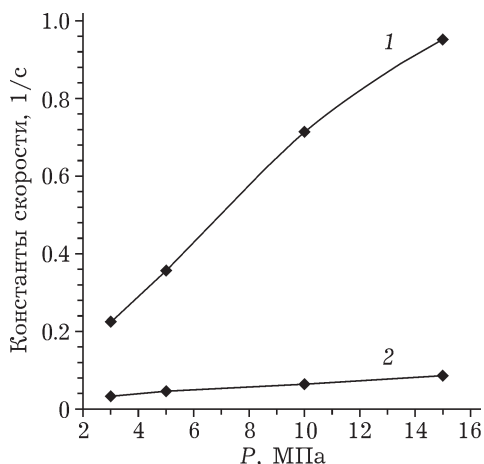


Рис. 6. Расчетные данные изменения констант скорости изомеризации *n*-гексана (1) и образования 2,2 ДМБ (2) на катализаторе SZ-2 от давления. $T = 200$ °С.

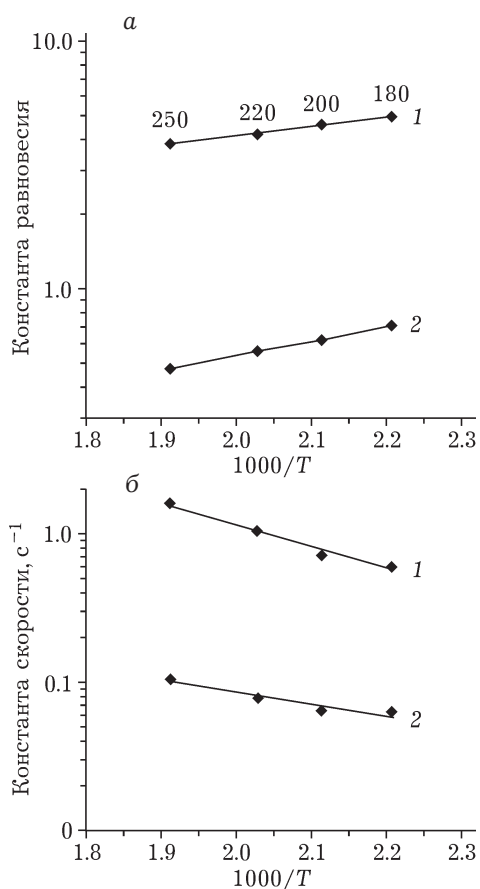


Рис. 7. Зависимости констант равновесия (а) и констант скорости реакции (б) от температуры для катализатора SZ-2: 1 – стадия изомеризации *n*-гексана, 2 – стадия образования 2,2ДМБ.

и результаты эксперимента катализаторов SZ-2 и SZ-3 при различном давлении (табл. 4, рис. 6).

На рис. 7 приведены зависимости изменения констант равновесия и констант скорости прямых реакций в координатах Аррениуса. На основе этих данных оценены энергии активации констант скоростей прямых ($k_1 = 28$, $k_2 = 14.2$ кДж/моль) и обратных (35 и 25.5 кДж/моль соответственно) реакций (см. уравнение (3)).

Их данных табл. 4 следует, что константа скорости изомеризации *n*-гексана (k_1) для катализатора с ЛКЦ 250 мкмоль/г в четыре раза выше, чем для катализатора с ЛКЦ 150 мкмоль/г. Константа k_2 , характеризующая скорость образования целевого продукта (2,2ДМБ), для катализатора с ЛКЦ 250 мкмоль/г более чем в два раза превосходит таковую для катализатора с ЛКЦ 150 мкмоль/г. Следовательно, скорость изомеризации *n*-гексана главным образом зависит от концентрации ЛКЦ на поверхности катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован ряд экологически чистых высокоэффективных бифункциональных катализаторов скелетной изомеризации гексана на основе диоксида циркония, обработанного сульфатами, вольфраматами, и кислых цезиевых солей фосфорвольфрамовой гетерополикислоты. Показано, что основным параметром, определяющим активность катализаторов, являются кислотные свойства. Для наиболее активных каталитических систем на основе сульфатированного диоксида циркония выявлены зависимости скорости реакции и селективности по целевым продуктам от концентрации льюисовских кислотных центров, в то время как содержание брэнстедовских кислотных центров поддерживалось приблизительно постоянным.

Установлено, что основной фактор, определяющий активность катализаторов в реакции скелетной изомеризации гексана, – наличие на поверхности сильных льюисовских кислотных центров. Кроме того, обнаружено, что для создания новых высокоэффективных катализаторов концентрация ЛКЦ на поверхности должна быть выше 150 мкмоль/г.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы РФ “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг. (госконтракт № П253).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Домерг Б., Вагрипон Л., Жоли Ж-Ф., Маттеус Р. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 4. С. 15.
- 2 Петросян В. С. // Природа. 2000. № 2. С. 17.
- 3 Yang X. B., Jentoft R. E., Jentoft F. C. // Catal. Lett. 2006. Vol. 106, No. 3–4, P. 195.
- 4 Sun Y. Y., Walspurger S., Louis B., Sommer J. // Appl. Catal. A: Gen. 2005. Vol. 292. P. 200.
- 5 Hahn A. H. P., Jentoft R. E., Ressler T., Weinberg G., Schlogl R., Jentoft F. C. // J. Catal. 2005. Vol. 236, No. 2. P. 324.
- 6 Sohn J. R., Lee S. H., Lim J. S. // Catal. Today. 2006. Vol. 116, No. 2. P. 143.
- 7 Klose B. S., Jentoft F. C., Joshi P., Trunschke A., Schlogl R., Subbotina I. R., Kazansky V. B. // Catal. Today. 2006. Vol. 116, No. 2. P. 121.
- 8 Perez-Luna M., Cosultchi A., Toledo-Antonio J. A., Angeles-Chavez C., Arce-Estrada E. M. // Catal. Lett. 2006. Vol. 107, No. 1–2. P. 103.
- 9 Loften T., Blekkan E. A. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. Vol. 299. P. 250.
- 10 Kuba S., Lukinskas P., Grasselli R. K., Gates B. C., Knozinger H. // J. Catal. 2003. Vol. 216. P. 353.
- 11 Martinez A., Prieto G., Arribas M. A., Concepcion P. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. Vol. 309, No. 2. P. 224.
- 12 Guisnet M., Bichon Ph., Gnep N. S., Essayem N. // Topics Catal. 2000. Vol. 11. P. 247.
- 13 Liu Y., Koyano G., Na K., Missono M. // Appl. Catal. A: Gen. 1998. Vol. 166. P. 263.
- 14 Bardin B. B., Davis R. J. // Topics Catal. 1998. Vol. 6. P. 77.
- 15 Travers C., Essayem N., Delagea M., Quelena S. // Catal. Today. 2001. Vol. 65. P. 355.
- 16 Miyaji A., Ohnishi R., Okuhara T. // Appl. Catal. A: Gen. 2004. Vol. 262, No. 2. P. 143.
- 17 Li X., Nagaoka K., Simon L. J., Lercher J. A., Wrabetz S., Jentoft F. C., Breitkopf C., Matysik S., Paap H. // J. Catal. 2005. Vol. 230. P. 214.
- 18 Stevens R. W., Chuang S. S. C., Davis B. H. // Appl. Catal. 2003. Vol. 252. P. 57.
- 19 Garcia E., Volpe M. A., Ferreira M. L., Rueda E. // J. Mol. Catal. 2003. Vol. 201. P. 263.
- 20 Arata K., Matsuhashi H., Hino M., Nakamura H. // Catal. Today. 2003. Vol. 81. P. 17.
- 21 Lei T., Xu J. S., Hua W. M., Gao Z. // Appl. Catal. A: Gen. 2000. Vol. 192. P. 181.
- 22 Gestel J. van, Nghiem V. T., Guillaume D., Gilson J. P., Duchet J. C. // J. Catal. 2002. Vol. 212. P. 173.
- 23 Duchet J. C., Guillaume D., Monnier A., Dujardin C., Gilson J. P., Gestel J. van, Szabo G., Nascimento P. // J. Catal. 2001. Vol. 198. P. 328.
- 24 Matsuhashi H., Shibata H., Nakamura H., Arata K. // Appl. Catal. 1999. Vol. 187. P. 99.
- 25 Паукштис Е. А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 256 с.
- 26 Hughes R., White H. M. // J. Phys. Chem. 1967. Vol. 71. P. 2192.
- 27 Бурсиан Н. Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. Л.: Химия, 1985. 192 с.
- 28 Rosenberg D. J., Anderson J. A. // Catal. Lett. 2002. Vol. 83. P. 59.
- 29 Paukshtis E. A., Duplyakin V. K., Finevich V. P., Lavrenov A. V., Kirillov V. L., Kuznetsova L. I., Likholobov V. A., Bal'zhinimaev B. S. // Stud. Sur. Sci. Catal. 2000. Vol. 130. P. 2543.
- 30 Zanibelli L., Carati A., Flego C., Millini R. // Stud. Sur. Sci. Catal. 2002. Vol. 143. P. 813.
- 31 Hua W., Sommer J. // Appl. Catal. 2002. Vol. 232. P. 129.
- 32 Baertsch C. D., Komala K. T., Chua Y-H., Iglesia E. // J. Catal. 2002. Vol. 205. P. 44.
- 33 Brouwer D. M., Olderk J. M. // Reac. Trav. Chim. 1968. Vol. 87. P. 721.
- 34 Bonifay R., Torek B. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1977. No. 11–12. P. 1057.