

УДК 547.532: 66.095.21.094.25: 542.973

ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ – ОСНОВА СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Е. Д. Федорова, А. В. Лавренов, Е. А. Булучевский, Е. Н. Богданец

ЕВГЕНИЯ ДМИТРИЕВНА ФЕДОРОВА – ведущий специалист лаборатории цеолитного катализа Института проблем переработки углеводородов СО РАН.

АЛЕКСАНДР ВАЛЕНТИНОВИЧ ЛАВРЕНОВ – к.х.н., доцент, директор Института проблем переработки углеводородов СО РАН.

ЕВГЕНИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ БУЛУЧЕВСКИЙ – к.х.н., с.н.с., заведующий лабораторией каталитических превращений углеводородов Института проблем переработки углеводородов СО РАН. E-mail: bulu@ihcp.ru.

ЕЛЕНА НИКОЛАЕВНА БОГДАНЕЦ – ведущий инженер лаборатории каталитических превращений углеводородов Института проблем переработки углеводородов СО РАН.

В обзоре представлен анализ научно-технической и патентной информации о гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций, как способе получения компонентов экологически чистых высокооктановых компонентов моторных топлив. Рассмотрены преимущества и недостатки основных способов каталитической переработки бензолсодержащих фракций – гидрирования бензола, алкилирования бензола олефинами. Особое внимание уделено перспективным катализаторам и технологиям гидроизомеризации бензолсодержащих фракций.

Ключевые слова: удаление бензола, гидроизомеризация, производство экологически чистых бензинов.

HYDROIZOMERIZATION OF BENZENE-CONTAINING GASOLINE FRACTIONS – A BASE OF MODERN TECHNOLOGIES FOR ECOLOGICALLY CLEAN MOTOR FUELS OBTAINING

E. D. Fedorova, A. V. Lavrenov, E. A. Buluchevskiy, E. N. Bogdanets

The review presents an analysis of scientific, technical and patent information on the hydroisomerization of benzene-containing gasoline fractions, as a way of obtaining components of environmentally friendly high-octane components of motor fuels. The advantages and disadvantages of the principal methods of catalytic processing of benzene-containing fractions, such as hydrogenation of benzene, alkylation of benzene with olefins, are considered. Particular attention is paid to promising catalysts and technologies of hydroisomerization of benzene-containing fractions.

Key words: benzene reduction, hydroisomerization, production of environmentally friendly gasoline.

Введение

Методы снижения содержания бензола в автомобильных бензинах

Приоритетным направлением развития современной нефтеперерабатывающей промышленности является повышение экологической безопасности моторных топлив. Для автомобильных бензинов требованиями современных экологических стандартов [1] жестко регламентируется максимальное содержание суммы ароматических углеводородов на уровне 35 об. %, а бензола – 1 об. % [2, 3]. Вместе с тем, в состав товарных бензинов в России вовлекается до 50 % [4], а в США – до 30 % [5] бензина каталитического риформинга, октановые характеристики которого обеспечиваются именно за счет высокого содержания ароматических углеводородов. Большинство современных и перспективных способов снижения содержания ароматических углеводородов в бензинах риформинга направлено, прежде всего, на удаление бензола как наиболее токсичного компонента [3], при этом используется два принципиально различающихся подхода.

Первый подход основан на предварительном фракционировании сырья каталитического риформинга (прямогонной фракции с пределами выкипания 62–180 °С) с выделением фракции, выкипающей в пределах н.к.–85 °С, и содержащей прекурсоры бензола – углеводороды C_6 . Технологии, основанные на предфракционировании сырья, достаточно просты с точки зрения практической реализации, однако они не получили широкого распространения в промышленности из-за нескольких существенных недостатков. Во-первых, при их использовании существенно снижается объем выработки легких высокооктановых компонентов, что отрицательно сказывается на качестве товарных бензинов. Во-вторых, содержание бензола в продуктах риформинга снижается не более чем на 60-70 % по сравнению с вариантами переработки широкой фракции (прямогонной фракции 62–180 °С) [5, 6]. В-третьих, возникает проблема использования выделенной сырьевой фракции, которая обладает низким октановым числом, и не может быть направлена на компаундирование в чистом виде [6, 7].

Второй подход, основанный на выделении бензолсодержащей фракции из бензина каталитического риформинга (постфракционирование) с ее дальнейшей каталитической переработкой, считается более перспективным. В качестве вариантов такой переработки бензолсодержащих фракций рассматриваются алкилирование бензо-

ла олефинами, гидрирование бензола в циклогексан, а также гидроизомеризация бензолсодержащих фракций.

Алкилирование бензола легкими олефинами – эффективный способ снижения содержания бензола в риформатах без потери октанового числа. К главным достоинствам этого процесса относится возможность вовлечения избытка легких олефинов на НПЗ в сырьевую базу для производства бензинов, а также отсутствие потребности в водороде. В научной литературе алкилирование бензола в первую очередь рассматривается как метод получения индивидуальных углеводородов, при этом в качестве катализаторов используются в основном системы на основе различных типов цеолитов (ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, Y, BETA и др. [8]).

Цеолитсодержащие катализаторы используются и в ряде промышленных технологий алкилирования бензола в бензинах каталитического риформинга. Наиболее известная из них – процесс BenzOut (Exxon Mobil), в котором на первой стадии бензол алкилируется пропиленом на цеолите MCM-22, а на второй – этиленом на цеолите ZSM-5 [9-11]. В процессе, предложенном САПР-Нефтехим, в качестве алкилирующего агента используются газы каталитического крекинга. Основой катализатора служит цеолит ЦВМ (ZSM-5) [12]. Процесс алкилирования на цеолитсодержащих катализаторах также проводят в реакционно-ректификационных аппаратах [13, 14].

Еще один тип катализаторов, используемый в процессах алкилирования бензола олефинами – системы на основе «твердой фосфорной кислоты». Наиболее известная технология такого типа – процесс Alkumax компании UOP, эксплуатируемый с 1990 года [15-17]. В аналогичном процессе, разработанном компанией Sasol, переработку бензолсодержащей фракции предлагается совмещать с процессом олигомеризации алкенов C_3 - C_4 [18, 19].

Отдельного внимания заслуживают способы алкилирования бензола в риформинг-бензинах без использования олефинов в качестве сырья. В некоторых работах в качестве алкилирующих агентов предложено использовать алканы, присутствующие в сырье [20, 21]. Похожим способом снижения содержания бензола также является трансалкилирование бензола ароматическими углеводородами C_{9+} в составе фракций риформата [22-26].

Следует отметить, что, несмотря на относительно высокую эффективность удаления бензола, алкилирование не позволяет снижать общее содержание ароматических углеводородов в бензиновых фракциях, что, по-видимому, является главным

препятствием к его широкому внедрению в промышленную практику.

Гидрирование бензола в циклогексан – относительно недорогой и при этом надежный способ удаления бензола. Ведущими мировыми лицензиарами предлагаются готовые и давно опробованные технологии гидрирования, например BenSat (UOP) в которой используется платиносодержащий катализатор [27], или осуществляемые в режиме каталитической дистилляции на катализаторах Ni/Al₂O₃ процессы BenFree (Axens) [28] и CDHydro (CD Tech.). Основные направления совершенствования технологий гидрирования бензола в бензолсодержащих фракциях состоят в оптимизации режимов работы ректификационно-реакционных аппаратов [29, 30], а также применении катализаторов сложного состава, например NiO-SiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ [31] или систем на основе цеолитов X, Y, BETA, ZSM-5 [32]. Последние могут быть использованы для селективного гидрирования бензола в присутствии замещенных ароматических углеводородов. Общим недостатком всех технологий удаления бензола, основанных на его гидрировании в циклогексан, является существенное снижение октанового числа продукта.

Компенсация потерь октанового числа может быть достигнута путем сочетания процессов гидрирования бензола и изомеризации получаемого циклогексана в метилциклопентан, октановые числа которых по исследовательскому методу (ИОЧ) составляют 81 и 93, соответственно. Дополнительный прирост октанового числа продуктов гидроизомеризации обеспечивается за счет изомеризации присутствующих в сырье линейных алканов. При этом возможны два варианта переработки – последовательное осуществление процессов гидрирования и изомеризации в разных реакторах, или их совмещение в одном аппарате. В первом случае, на обеих стадиях, как правило, применяются традиционные катализаторы гидрирования и изомеризации, во втором процесс является более технологичным, однако требует использования специфических катализаторов.

Процессы гидроизомеризации бензолсодержащих фракций

Двухстадийные процессы гидрирования-изомеризации

В наиболее распространенных на сегодняшний день вариантах, процессы гидроизомеризации представляют собой совокупность последовательных стадий гидрирования бензолсодержащих фракций с дальнейшей изомеризацией продуктов

гидрирования. Ряд зарубежных и российских компаний предлагает к внедрению технологии, в которых процессы гидрирования и изомеризации осуществляются на разных катализаторах либо в различных реакторах, либо в одном аппарате.

Компанией UOP в 1991 году предложена промышленная технология Penex-Plus, которая предназначена для получения высокооктановых экологически чистых компонентов моторных топлив из сырья с высоким содержанием бензола. На основе этой технологии введены в эксплуатацию 4 промышленных установки, первая из которых начала работу в 1995 году. Технология Penex-Plus комбинирует процессы BenSat и Penex (изомеризация алканов C₅-C₇ на хлорированном алюмоплатиновом катализаторе). Процесс обеспечивает снижение содержания бензола в бензинах до 0,1 об. % и менее, с одновременным увеличением октановых характеристик продукта [33].

В аналогичном процессе, запатентованном Французским институтом нефти (IFP) [34-37], изомеризацию продукта гидрирования предлагается проводить совместно с легкой прямогонной бензиновой фракцией на традиционных катализаторах Pt/Cl/Al₂O₃, или Pt/морденит. Предлагается также собственная версия катализатора на основе хлорированного оксида алюминия с носителем, состоящим из смеси фаз η-Al₂O₃ и γ-Al₂O₃.

В способе удаления бензола из бензинов компании Catalytic Distillation Technologies [38] бензин каталитического риформинга перерабатывается в реакционно-ректификационном аппарате, содержащем два слоя катализатора – гидрирования и изомеризации.

Вариант двухстадийного процесса, осуществляемого в одном двухслойном реакторе, предложен российскими разработчиками из Самарского технического университета [39]. На первой стадии процесса гидрированию подвергается смесь бензолсодержащей фракции бензина риформинга и прямогонной фракции н.к.–70 °С, в который добавляют рецикловый поток непрореагировавших углеводородов. Регулирование температуры в зоне изомеризации осуществляется за счет изменения состава сырья, направляемого на гидрирование, в частности за счет изменения расхода рециклового потока. В процессе предлагается использовать катализатор изомеризации на основе цеолита BETA.

Еще одна разновидность интегрированного процесса изомеризации-гидрирования предложена американской фирмой (Amoco) [40]. По данной технологии на первой стадии легкий прямогонный бензин подвергается изомеризации на цеолитсодержащих катализаторах (морденит, Y, BETA).

На второй стадии продукт изомеризации гидрируют совместно с бензолсодержащим сырьем.

Процессы и катализаторы гидроизомеризации бензолсодержащих фракций

Условия процесса гидроизомеризации необходимые для его эффективного проведения определяются термодинамикой обратимых реакций гидрирования бензола и изомеризации циклогексана.

Гидрирование бензола до циклогексана происходит с поглощением водорода (3 моль H_2 на 1 моль C_6H_6). Данная реакция характеризуется высокой экзотермичностью ($\Delta H^\circ = -206-221$ кДж/моль бензола) [41]. Равновесная степень превращения бензола зависит от температуры, давления и мольного соотношения $H_2:C_6H_6$. Глубина протекания реакции гидрирования возрастает при понижении температуры, повышении давления и мольного соотношения $H_2:C_6H_6$. Из данных работы [42] следует, что при давлении выше 1,5 МПа максимальная температура, при которой термодинамически возможно полное гидрирование бензола с образованием циклогексана и метилциклопентана составляет 350 °С.

Реакция изомеризации циклогексана в целевой продукт метилциклопентан протекает без изменения объема, поэтому термодинамическое равновесие зависит только от температуры. При изомеризации ЦГ в МЦП происходит поглощение тепла (около 16 кДж/моль) [41], а значит образованию метилциклопентана будут способствовать более высокие температуры реакции. Глубину протекания гидроизомеризации принято оценивать по соотношению метилциклопентан:циклогексан (МЦП:ЦГ) [43, 44]. По данным [41] равновесное соотношение МЦП:ЦГ при 250 °С составляет 3,7, при 300 °С – 5,2, а при 350 °С достигает 6,7, однако проведение реакции при таких температурах интенсифицирует побочные процессы крекинга.

Таким образом, сочетание таких параметров процесса как давление, мольное соотношение водород:сырье и температура должны обеспечивать возможность полного гидрирования бензола и высокое соотношение МЦП:ЦГ.

Катализаторы изомеризации – бифункциональные системы, в качестве гидрирующего компонента в них традиционно используется платина, реже – палладий. Наиболее часто используемыми носителями для этих катализаторов являются различные цеолиты, как в чистом виде, так и в смеси с оксидом алюминия. Значительная часть исследований в данной области посвящена оксидным носителям, в том числе анион-модифицированным

оксидам металлов. Известен также носитель на основе массивной [45] и нанесенной на SiO_2 [46] гетерополиокислоты $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$.

Цеолитсодержащие катализаторы гидроизомеризации

Исследователями из Chinese Petroleum Corporation [47] предлагается проводить гидроизомеризацию бензолсодержащего сырья, в котором количество бензола варьируется от 2 до 15 масс. %, на катализаторе типа Pt/цеолит. В качестве компонентов носителей были исследованы цеолиты ВЕТА, морденит, Y, при этом в каждую из систем добавляли Al_2O_3 . Процесс осуществляется в проточном реакторе или реакционно-ректификационном аппарате при температуре 260 °С. Все катализаторы обеспечивают полное превращение бензола, а содержание МЦП в продуктах для Pt/морденит- Al_2O_3 составляет 6,8 масс. %, Pt/Beta- Al_2O_3 – 6,4 масс. %, Pt/Y- Al_2O_3 – 6,1 масс. %. Процессы гидроизомеризации бензолсодержащих фракций с использованием Pt (или Pd) на цеолите ВЕТА исследованы также в [43, 44, 48, 49].

Исследователями из США в качестве носителя для платиносодержащего катализатора гидроизомеризации модельной смеси из парафинов C_5-C_7 и бензола предложен цеолит марки H-ZSM-12 [50]. Установлено, что присутствие бензола не влияет на активность каталитической системы в реакциях изомеризации, и при этом обеспечивается полное гидрирование в интервале температур 270–360 °С.

Среди отечественных исследований по разработке катализаторов и технологического оформления процесса гидроизомеризации стоит выделить несколько работ.

В ОАО «ВНИИНефтехим» [51] разработана технология гидроизомеризации бензолсодержащей фракции риформинг-бензина, с использованием катализатора ИПМ-02 на основе морденита. Процесс проводят при температуре не выше 270 °С и давлении 2–3 МПа, межрегенерационный цикл катализатора составляет 1,5–2 года.

Компанией «ОЛКАТ» [52] предлагается процесс ДЕБОЛК, в котором осуществляется селективная гидроизомеризацию бензола легкой части риформата н.к. – 85 °С до МПЦ на катализаторе К-150Б. Катализатор содержит 0,3 масс. % платины на носителе из смеси цеолита (морденит), оксида алюминия и модифицирующих добавок [53]. Межрегенерационный цикл составляет более трех лет. Процесс Деболк позволяет использовать типовые установки риформинга или гидроочистки. Гидроизомеризацию проводят при температуре 240–330 °С, давлении 1,5–3 МПа, ОСПС 2–4 ч⁻¹, крат-

ности циркуляции ВСГ 800–1200 м³/м³. В ходе процесса достигается практически полное удаление бензола (остаточное содержание 0,1–0,5 об. %) и повышение октанового числа на 1–3 пункта, выход гидроизомеризата при этом составляет 97–98 масс. %, а содержание МЦП 15,3–16,1 масс. %.

В ИППУ СО РАН разработан катализатор для снижения содержания бензола в риформинг-бензинах путем гидроизомеризации бензола в МЦП и изомеризации содержащихся в сырье *n*-алканов. Катализатор представляет собой высокодисперсную платину, распределенную в пористой матрице цеолита типа морденит. Содержание Pt в катализаторе варьируется от 0,1 до 0,3 масс. % в зависимости от содержания бензола в сырье. При использовании катализатора при температуре 250–320 °С, давлении 2–3 МПа, и объемной скорости подачи сырья 2–3 ч⁻¹ прирост октанового числа составляет 2–8 пункта при выходе жидких продуктов 99 масс. %. Максимальный выход МЦП достигает 16 масс. % [54].

Катализаторы на основе анион-модифицированных оксидов металлов

Из оксидных катализаторов в качестве катализаторов бензолсодержащих фракций наиболее подробно исследованы системы на основе анион-модифицированного оксида циркония.

Японской корпорацией Japan Energy Corporation еще в конце 1990-х г.г. одной из первых был запатентован процесс гидроизомеризации бензолсодержащей фракции на катализаторах Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ и Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃, где носитель получали смешением гидратированных оксидов циркония и алюминия [55]. Процесс проводили при T=150–330 °С, P=0,4–15 МПа, объемной скорости 0,5–10 ч⁻¹. Остаточное содержание бензола составляло не более 0,01 %. Позднее в работах сотрудников Национального института ресурсов и экологии Японии было показано [56], что по своей активности в гидрировании и изомеризации бензола до МЦП катализатор Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ превосходит системы Pt/цеолит (HY, H-морденит) при температуре 250 °С и давлении водорода 5,5 МПа.

Процесс гидроизомеризации бензолсодержащего сырья в проточном реакторе на сульфатированном оксиде циркония состава 0,36 %Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, где носитель содержит 10 % Al₂O₃ в качестве связующего, приводится и в патенте UOP [57]. В одном из способов реализации описывается процесс изомеризации смеси из парафинов C₄-C₆ и 2–25 масс. % бензола. В верхней зоне реактора при 93–176 °С происходит гидрирование бензола до циклогексана, а затем в нижней зоне ре-

актора при температурах 121–176 °С циклогексан и парафины изомеризуются до МЦП и углеводородов разветвленного строения. Содержание бензола в продукте менее 0,1 масс. %.

В ИППУ СО РАН было проведено подробное исследование системы Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ как катализатора гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций. Исследование процессов гидроизомеризации модельного сырья и бензолсодержащего сырья промышленного происхождения (фракции н.к. – 85 °С риформата) показало [58], что катализатор оптимального состава должен содержать 67,8 масс. % Al₂O₃ в носителе. Данный катализатор обеспечивает полное превращение бензола и повышение октанового числа продукта гидроизомеризации на 2–3 пункта практически без потерь в выходе жидких продуктов. Данный катализатор является основой запатентованной технологии «Пентаформинг» [59, 60].

Бифункциональные системы на основе вольфраматсодержащего оксида циркония также используются в качестве катализаторов гидроизомеризации. Сотрудниками из научно-исследовательского института Аргентины (INCAPE) опубликован материал по изучению гидроизомеризации бензолсодержащего (3–15 %) парафинистого сырья на катализаторе Pt/WO₃-ZrO₂. При температуре 300 °С и давлении 3 МПа степень превращения бензола составляет 95,7 %, а селективность образования МЦП находится на уровне 77,3 %. На данном типе катализатора присутствие бензола повышает селективность изомеризации *n*-гексана [61]. Для предотвращения отравления катализатора концентрация серы в сырье должна быть менее 10 ppm [62].

Катализаторы гидроизомеризации на основе анион-модифицированного оксида алюминия отличаются относительной доступностью и простотой получения. Еще в 1970-х гг., на базе Уфимского государственного нефтяного технического университета (УГНТУ) был разработан процесс РИГИЗ, в котором скомбинирован каталитический риформинг и гидроизомеризация его головной фракции [63]. Катализат риформинга подвергается ректификации с выделением бензолсодержащей фракции н.к. – 85 °С, которую далее подвергают гидроизомеризации при температуре выше 300 °С на хлорированном алюмоплатиновом катализаторе. Бензол полностью удаляется из продуктов практически без снижения октанового числа.

В ИППУ СО РАН в качестве катализаторов гидроизомеризации бензолсодержащих фракций подробно исследованы платиносодержащие системы на основе борат- и вольфраматсодержащего оксида алюминия, преимуществами которых явля-

ются высокая термическая и гидротермальная стабильность, что существенно снижает требования к сырью и позволяет проводить процесс гидроизомеризации при относительно высоких температурах (300 °С и выше), то есть в условиях максимального равновесного выхода метилциклопентана [64-66]. Для данных систем подробно исследовано влияние состава и условий приготовления носителя на их каталитические свойства, и показано, что оптимальное содержание оксида бора в носителе составляет 27,5 масс. %, а оксида вольфрама – 25,9 масс. %. Такие катализаторы обеспечивают полное удаление бензола из бензолсодержащих фракций каталитического риформинга при выходе жидких продуктов не менее 98 масс. %. При этом снижение октанового числа не превышает 1,5 п. по сравнению с исходным сырьем.

Заключение

Обеспечение современных требований к экологической безопасности автомобильных бензинов при использовании традиционных технологий каталитического риформинга весьма затруднительно. Выделение бензолсодержащей фракции с ее последующей гидроизомеризацией позволяет практически полностью удалить бензол из бензина каталитического риформинга без существенного снижения выхода продуктов и их антидетонационной стойкости. Таким образом, процесс гидроизомеризации в ближайшем будущем может стать неотъемлемой частью технологий каталитического риформинга как на российских, так и на зарубежных нефтеперерабатывающих заводах.

Литература

1. Технический регламент Таможенного союза 013/2011. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту. 2011. 22 с.
2. Johnson E.S., Langard S., Lin Y.-S. Sci. Total Environ. 2007. v. 374. p. 183.
3. Keenan J.J., Gaffney S.H., Galbraith D.A., Beatty P., Paustenbach D. J. Chem.-Biol. Interact. 2010. v. 184. p. 293.
4. Левинбук М.И., Нетесанов С.Д., Лебедев А.А., Бородачева А.В., Сизова Е.В. Нефтехимия. 2007. т. 47. №4. с. 252.
5. Palmer R.E., Kao S.-H., Tong C., Shipman R. Hydrocarbon Processing. June 2008. p. 55.
6. Мириманян А.А., Вихман А.Г. Мир нефтепродуктов. 2006. №5. с. 26.
7. Мириманян А.А., Вихман А.Г., Мкртычев А.А., Марышев В.Б., Боруцкий П.Н., Можайко В.Н. Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. №8. с. 11.

8. Perego C., Ingallina P. Catal. Today. 2002. v. 73. p. 3.
9. US 8395006 / M.C. Clark, B.S. Umansky, E.A. Nye, M.J. Reichensperger, W.C. Lewis / ExxonMobil Research & Engineering Company. 2013.
10. RU 2409540 / Юмански Б.С., Кларк М.К. / Экссон Мобил Рисерч энд Энджиниринг Компани. 2011. (=US 7476774)
11. RU 2404949 / Юмански Б.С., Кларк М.К., Дандекар А.Б., Элайя К.Н. / ЭкссонМобил Рисерч энд Энджиниринг Компани. 2010. (=US 7498474)
12. Фалькевич Г.С., Ростанин Н.Н., Нефедов Б.К. Катализ в промышленности. 2001. №2. с. 36.
13. US 8101810 / C.C. Boyer, L.A. Smith, Jr., A. Judzis, Jr., J.R. Adams / Catalytic Distillation Technologies. 2012.
14. US 5210348 / C.R. Hsieh, R.C. Robinson / Chevron Research and Technology Company. 1993.
15. US 5120890 / J.W.A. Sachtler, R.J. Lawson / UOP. 1992.
16. US 4140622 / R.C. Herout, K.D. Uitti / UOP. 1979.
17. US 4209383 / R.C. Herout, K.D. Uitti / UOP. 1980.
18. A.de Klerk, R.J.J. Nel. Energy Fuels. 2008. v. 22. №3. p. 1449.
19. WO 2007/068008 / A.de Klerk, R.J.J. Nel, T.M. Sakuneka / Sasol Technology (PTY) Ltd. 2007.
20. US 8143466 / M.E. Loesch, G.G. Podrebarac, Q.T. Phan / Catalytic Distillation Technologies. 2012.
21. Kazakov M.O., Lavrenov A.V., Likholobov V.A. Simultaneous benzene alkylation and alkanes isomerization on Ni- and Ni-Re-promoted sulfated zirconia catalysts // 15th International Congress on Catalysis 2012. July 01 - July 06, 2012. Munich. Germany. (www.icc2012.org)
22. Соловьев А.С. Технология получения компонента бензинов с пониженным содержанием бензола и ароматических углеводородов C₉₊ на основе риформата. – Автореферат ... дисс. канд. техн. наук. Уфа. 2003.
23. US 5347061 / M.N. Harandi, H. Owen, P.H. Schipper / Mobil Oil Corp. 1994.
24. US 8168843 / K.L. Rock, C.C. Boyer, L.A. Smith / Catalytic Distillation Technologies. 2012.
25. Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Гусейнова И.С., Аурафов Р.А., Бабаев Ф.А. Химия и технология топлив и масел. 2012. №5. с. 26.
26. CN 101451076 / E. Xing, W. Xie, Q. liu, X. Shu, F. Zhang. China Petrochemical Co. 2009.
27. US 7910070 Process for Reducing Benzene Concentration in Reformate / C.K.Zimmerman, G.P.Towler / UOP LLC. 2011.
28. US 2010/0016645 Process for hydrogenation of benzene / J. Cosyns, Q. Debuisschert, J.-L. Nocca, D. LagetEAU / IFP Energies Nouvelles. 2010.
29. Справочник. Процессы нефтепереработки 2008. Нефтегазовые технологии. 2009. №2. с. 62.
30. US 7959793 Optimum process for selective hydrogenation/hydro-isomerization, aromatic saturation, gasoline, kerosene and diesel/distillate desulfurization (HDS). RHT-hydrogenationSM, RHT-HDSSM / A.S. Bakshi. 2011.
31. EP 0856572 Dearomatization by hydrogenation / M. Vicari, M. Walter, S. Dilling, P. Polanek / BASF AG. 1998.

32. US 5210333 Benzene removal from hydrocarbon streams / R.J.Bellows, G.B.McVicker, J.E.Baumgartner, J.P.Dennis / Exxon Research and Engineering Company. 1993.
33. Ясакова Е.А. Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом [Электронный ресурс] / Е.А. Ясакова, А.В. Ситдикова, А.Ф. Ахметов. Нефтегазовое дело. – 2010. – Режим доступа: <http://www.ogbus.ru>
34. US 6048450 / P. Mikitenko, C. Travers, J. Cosyns, C. Cameron, J.-L. Nocca, F. Montecot / Institut Francais du Petrole. 2000.
35. Пат. 2091440 РФ / К. Травер, П. Сарразен, Ж.-М. Деве, Ж.-П. Буатъо, П. Обуар / Энститю Франсэ Дю Петроль. 1997. (=EP 0552070)
36. Пат. 2091441 РФ / К. Травер, П. Сарразен, Ж.-М. Деве, К. Марсийи, Ф. Травер / Энститю Франсэ Дю Петроль. 1997.
37. Пат. 2130962 РФ / К. Травер, Ф. Курти, П. Сарразен / Энститю Франсэ Дю Петроль. 1999.
38. US 0183952 / A. Judzis, R.M. Foley, K. Johnson / Catalytic Distillation Technologies. 2006.
39. Пат. 2322478 РФ / Пимерзин А.А., Пильщиков В.А., Цветков В.С., Томина Н.Н., Напалков А.С., Коновалов В.В., Барков В.И., Пушкарев Ю.Н., Лядин Н.М. / Самарский гос. технич. университет. 2008.
40. US 5246567 / R.D. Buttke, F.S. Modica, B.A. Fleming / Amoco Corp. 1993.
41. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. М.: Химия, 1985. 464 с.
42. Ты Н.В., Ахметов А.Ф. Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. №6. с. 13.
43. Arribas M.A., Marquez F., Martinez A. J. Catal. 2000. v. 190. №2. p. 309.
44. Arribas M.A., Martinez A. Catal. Today. 2001. v. 65. №2-4. p. 117.
45. Watanabe R. Catal. Today. 2001. v. 66. №1. p. 123.
46. Miyaji A., Okuhara T. Catal. Today. 2003. v. 81. №1. p. 43.
47. US 5830345 / C.-H. Lee, C.-H. Tsai, J. Fung / Chinese Petroleum Corp. 1998.
48. заявка Японии JP 09013049 / S. Nishikawa, T. Masuda, F. Kumada / Mitsubishi Oil Co. Ltd. 1997
49. Modhera B., Chakraborty M., Bajaj H.C., Parikh P.A. Reac. Kinet. Mech. Cat. 2010. v. 99. p. 421.
50. Gopal S., Smirniotis P.G. Appl. Catal. A. 2003. v. 247. p. 113.
51. Рабинович Г.Л., Парпуц О.И., Жарков Б.Б. Мир нефтепродуктов. 2007. №7. с. 26.
52. Марышев В.Б., Можайко В.Н., Сорокин И.И. Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. №9. с. 9.
53. Пат. 2387699 РФ / Марышев В.Б., Боруцкий П.Н., Можайко В.Н. / НПФ «Олкат». 2010.
54. Белопухов Е.А., Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Гуляева Т.И. Катализ в промышленности. 2012. №3. с. 37.
55. Pat. 0913450 (EP) / T. Yamada, Y. Ogawa, K. Matsuzawa / Japan Energy Corp. 1999.
56. Shimizu K. Appl. Catal. A. 2001. v. 206. №1. p. 79.
57. US 5962755 / P.G. Blommel, C.D. Gosling, S.A. Wilcher / UOP. 1999.
58. Казаков М.О., Лавренов А.В., Дуплякин В.К. Катализ в промышленности. 2013. №3. с. 15.
59. Пат. 2337127 РФ / А.В. Лавренов, М.О. Казаков, В.К. Дуплякин, В.А. Лихолобов / Институт проблем переработки углеводородов СО РАН. 2008.
60. Пат. 2404227 РФ. / А.В. Лавренов, М.О. Казаков, В.К. Дуплякин, В.А. Лихолобов / Министерство промышленности и торговли Российской Федерации. 2010.
61. Benitez V.M. Energy Fuels. 2006. v. 20. №5. p. 1791.
62. Busto M. Energy Fuels. 2009. v. 23. №2. p. 599.
63. Танатаров М.А. Производство неэтилированных бензинов: Тематический обзор / М.А. Танатаров и др. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. – 76 с.
64. Федорова Е.Д., Казаков М.О., Лавренов А.В. и др. Химия в интересах устойчивого развития. 2013. т. 21. №1. с. 115.
65. Федорова Е.Д., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. и др. Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Том 22. №6. С. 553.
66. Булучевский Е.А., Федорова Е.Д., Лавренов А.В., Журавлева М.В. Катализ в промышленности. 2017. т. 17. №6. с. 469.