

УДК 544.473-03 : 547.313.2 :
: 547.314.2 : 66.095.261.4

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5\text{--Al}_2\text{O}_3$ И ЕЕ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

© 2014 г. **Т.Р. Карпова,**
А.В. Лавренов,
Е.А. Булучевский,
Т.И. Гуляева, К.С. Буяльская,
А.В. Шилова, Н.Н. Леонтьева,
А.Б. Арбузов, В.А. Дроздов

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

Введение

Стремление к повышению экономической эффективности переработки природного газа в компоненты моторных топлив вызывает развитие новых, альтернативных процессу Фишера — Тропша, технологий получения жидких углеводородов из метана. Одна из таких технологий, предложенная фирмой SYNFUELS International Inc. [1, 2], основана на процессе окислительного пиролиза метана в ацетилен с последующим его жидкофазным гидрированием в этилен на нанесенных металличе-

ских катализаторах и превращением этилена в смесь жидких углеводородов различных классов, включая ароматические, под действием цеолитсодержащих систем. При этом образование из этилена ароматических углеводородов, особенно бензола, является крайне нежелательным, поскольку ограничивает получение топлив, соответствующих современным экологическим требованиям. В связи с этим все большее значение приобретает разработка процессов олигомеризации этилена с получением в качестве жидких продуктов почти исключительно алкенов $\text{C}_6\text{--C}_{14}$, отличающихся высокими значениями октанового числа и существенно меньшей экологической опасностью по сравнению с ароматическими углеводородами.

Известно, что наиболее эффективными гетерогенными катализаторами олигомеризации этилена являются бифункциональные системы, содержащие соединения никеля, закрепленные на поверхности различных кислотных носителей: Ni-содержащие аморфные алюмосиликаты и цеолиты [3, 4], оксид и соли никеля (II) на оксидах кремния и алюминия [5], а также на сульфатированных оксидах алюминия [6], титана и циркония [7]. Активация молекул этилена и его олигомеризация происходят с участием катионов никеля по механизму металлокомплексного катализа, а на кислотных центрах носителя реализуются вторичные превращения образова-

Карпова Т.Р. – мл. науч. сотрудник. Тел.: (3812) 67-03-14.
E-mail: ktr@ihcp.ru

Лавренов А.В. – канд. хим. наук, зам. директора по научной работе.
Тел.: (3812) 67-33-32. E-mail: lavr@ihcp.ru

Булучевский Е.А. – канд. хим. наук, науч. сотрудник. Тел.: (3812) 67-03-14.
E-mail: bulu@ihcp.ru

Гуляева Т.И. – мл. науч. сотрудник. Тел.: (3812) 67-22-16.
E-mail: tangul-8790@ihcp.ru

Буяльская К.С. – инженер. Тел.: (3812) 67-25-42.
E-mail: klavdia_buy83@mail.ru

Шилова А.В. – канд. хим. наук, науч. сотрудник. Тел. тот же.
E-mail: anya_nauka@mail.ru

Леонтьева Н.Н. – мл. науч. сотрудник. Тел.: (3812) 67-22-16.
E-mail: leontyeva@ihcp.ru

Арбузов А.Б. – канд. хим. наук, науч. сотрудник. Тел. тот же.
E-mail: arbuzov1410@mail.ru

Дроздов В.А. – канд. хим. наук, зав. лабораторией аналитических и физико-химических методов исследования. Тел. тот же.
E-mail: drozdov@ihcp.ru

шихся из этилена алкенов C_{4+} по направлениям изомеризации и олигомеризации согласно карбений-ионной теории кислотного катализа. Кроме того, роль кислотного носителя может заключаться в обеспечении формирования катионов никеля в наиболее каталитически активном координационном состоянии, в частности за счет ионно-обменных свойств [8].

Ранее нами было показано [9], что в качестве эффективного катализатора олигомеризации этилена для получения алкенов C_{5+} может быть использована система $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$ с содержанием оксида бора в носителе 20 мас.%. В сравнении с известными данный катализатор отличается простотой приготовления, доступностью и низкой стоимостью исходных материалов.

В рамках данной работы с целью оптимизации условий приготовления системы $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$ проведено исследование влияния химического состава носителя, содержания и способа закрепления никеля на ее физико-химические и каталитические свойства.

Экспериментальная часть

Алюмоборатные носители $B_2O_3-Al_2O_3$ готовили по методике [9, 10]. Псевдобемит промышленного производства (ЗАО «Промышленные катализаторы», г. Рязань) обрабатывали водными растворами ортоборной кислоты (ХЧ) с последующими сушкой (120 °С, 12 ч) и прокаливанием (550 °С, 16 ч) на воздухе. Для варьирования содержания оксида бора в составе носителей использовали растворы ортоборной кислоты с различной концентрацией.

Закрепление никеля на носителях проводили двумя способами — адсорбционным и путем пропитки с использованием в обоих случаях растворов нитрата никеля различной концентрации (0,02—0,25 моль·л⁻¹ в расчете на Ni). Адсорбционное закрепление проводили в статических условиях при комнатной температуре в течение 48 ч при соотношении жидкость : твердое, равном 50. После проведения адсорбции образцы отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на Ni^{2+} в промывной воде. При пропитке количество используемого раствора нитрата никеля соответствовало влагоемкости носителя. Для получения готовых форм системы $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$ образцы после адсорбции или пропитки сушили (120 °С, 12 ч) и прокаливали (500 °С, 16 ч) на воздухе.

Содержание никеля в образцах определяли путем их полного растворения в серной кислоте (60 мас.%) с последующим анализом никеля в растворах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (VARIAN 710-ES). За результат анализа принимали среднее арифметическое трех параллельных определений. Доверительный интервал оценивали по критерию Стьюдента при вероятности 0,95.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили в CuK_{α} -излучении (Bruker D8 Advance) при шаге сканирования 0,05°, времени накопления сигнала 5 с/точка, напряжении 40 кВ и токе накала 40 мА.

Термопрограммируемую десорбцию аммиака (ТПД) для образцов носителей изучали в температурной области 150—500 °С (AutoChem-2920, Micromeritics). Предварительная адсорбция аммиака (смесь $He-NH_3$) проводилась при температуре 100 °С в течение 1 ч. Десорбцию осуществляли в токе гелия при скорости нагрева 10 °С/мин с окончательной выдержкой при 500 °С в течение 1 ч. Для регистрации кривых десорбции использовался детектор по теплопроводности.

Для регистрации ИК-спектров применяли спектрометр IR Prestige-21 с разрешением 4 см⁻¹ при числе накопления спектров, равном 50. Образцы прессовали в таблетки без связующего с условной плотностью 15—30 мг/см² и вакуумировали в ИК-ячейке в течение 2 ч при температуре 400 °С до остаточного давления 10⁻² Па. Регистрация спектров проводилась после охлаждения ячейки до комнатной температуры. Для регистрации спектров адсорбированного СО проводили напуск газа в ячейку до давления 1—100 Па.

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) образцов получали относительно стандарта $BaSO_4$ в диапазоне волновых чисел 11000—52000 см⁻¹ (Shimadzu UV 25 01 PS с приставкой идеальной сферы ISRR 240A).

Испытания катализаторов в процессе олигомеризации этилена проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температуре 200 °С, давлении 1 МПа и массовой скорости подачи этилена 0,5 ч⁻¹. Фракцию катализатора 0,2—0,5 мм загружали в реактор в количестве 2,0 г и перед началом испытаний активировали в потоке сухого воздуха при 500 °С в течение 1 ч. В качестве сырья использовали газовую смесь этилена с метаном с содержанием этилена 30 мас.%. Анализ состава продуктов реакции олигомеризации проводили в режи-

ме «on line» с использованием газового хроматографа «Цвет-800», снабженного капиллярной колонкой НР-1 и пламенно-ионизационным детектором.

Степень превращения этилена X рассчитывали по уравнению

$$X = 100(W_{\text{исх}}^{\text{э}} - W_{\text{прод}}^{\text{э}})/W_{\text{исх}}^{\text{э}},$$

где $W_{\text{исх}}^{\text{э}}$ и $W_{\text{прод}}^{\text{э}}$ — массовые доли этилена (%) в сырьевой и продуктовой смеси соответственно. Состав продуктов олигомеризации определяли нормированием площадей пиков соответствующих групп углеводородов к 100 %.

Обсуждение результатов

Номенклатура полученных алюмооборатных носителей и приготовленных на их основе никель-содержащих катализаторов представлена в табл. 1. Всего было синтезировано 7 образцов носителей: 6 с номинальным содержанием оксида бора от 2 до 30 мас.% и образец сравнения (Al_2O_3), полученный прокаливанием немодифицированного псевдобемита.

Метод адсорбционного закрепления позволил приготовить образцы системы $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ с содержанием никеля от 0,59 до 3,12 мас.%. Как видно из данных табл. 1, рост содержания оксида бора в составе носителей до 15 мас.% приводит к увеличению количества адсорбируемого никеля. Для носителей с массовой долей оксида бора 20 и 30 % адсорбция никеля начинает снижаться. Таким образом, изменение химического состава алюмооборатных носителей позволяет влиять на формирование цен-

Таблица 1

Номенклатура носителей и катализаторов

Номинальное содержание B_2O_3 в носителях, мас.%	Метод введения Ni и его содержание, мас.%	
	Адсорбция	Пропитка
0*	0,59±0,02	0,59±0,03
2	0,93±0,03	0,94±0,02
5	1,47±0,02	1,59±0,02
10	1,85±0,13	1,90±0,04
15	3,12±0,12	3,18±0,15
20	2,73±0,23	2,86±0,07
30	1,71±0,02	1,81±0,06
*Образец сравнения – Al_2O_3 .		

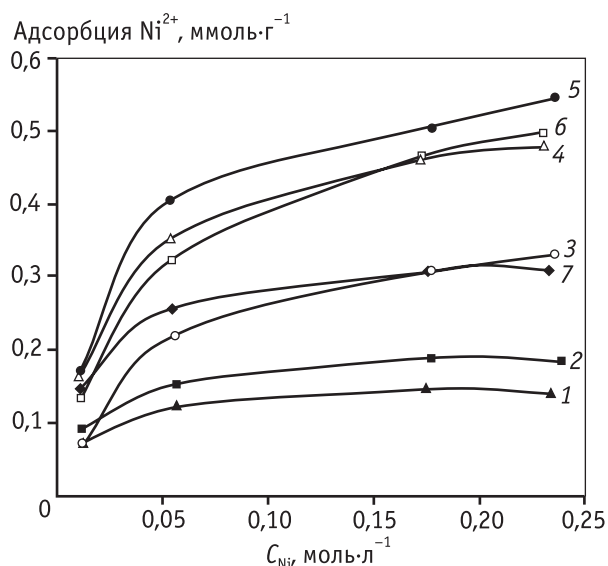


Рис. 1. Кривые адсорбции катионов Ni^{2+} на носителях с различным содержанием B_2O_3 , мас.%. 1 – 0 (Al_2O_3); 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30

тров адсорбции никеля, в роли которых с наиболее высокой вероятностью могут выступать брэнстедовские кислотные центры, обеспечивающие протекание адсорбции по механизму ионного обмена [8]. Полученные кривые адсорбции катионов никеля (рис. 1) могут быть отнесены к изотермам типа Лэнгмюра, что так же указывает на реализацию адсорбции никеля только за счет ионно-обменных центров поверхности алюмооборатных носителей. С целью корректного сравнения методов приготовления содержание никеля в пропиточных образцах системы $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ было приближено к значениям, достигнутым при адсорбционном закреплении.

Рентгенофазовый анализ образцов $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ показал присутствие в их составе только $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Из этого следует, что никель и бор находятся в катализаторах в виде высокодисперсных соединений. С увеличением содержания в образцах B_2O_3 происходит постепенное размывание рефлексов, соответствующих оксиду алюминия, и к появлению нескольких диффузных максимумов в области углов 2θ 20–60°. Это является результатом затруднения кристаллизации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в присутствии оксида бора, в том числе за счет образования аморфных алюмооборатов [10].

Связь химического состава носителей и их общей кислотности была оценена по данным термопрограммируемой десорбции аммиака (табл. 2). При всех использованных содержаниях оксида бора число кислотных центров для алюмооборатных носите-

Таблица 2

Результаты ТПД аммиака для алюмоборатных носителей

Номинальное содержание B_2O_3 , мас. %	Десорбция NH_3 в различных интервалах температуры, ммоль·г ⁻¹		
	150–300 °C	300–550 °C	150–550 °C
0*	0,147	0,200	0,347
2	0,151	0,235	0,386
5	0,186	0,282	0,468
10	0,210	0,248	0,458
15	0,209	0,242	0,451
20	0,190	0,200	0,390
30	0,203	0,198	0,401

* Образец сравнения – Al_2O_3 .

лей больше, чем у оксида алюминия. Максимум общего числа кислотных центров (интервал десорбции 150–550 °C) приходится на носитель, содержащий 5 мас. % B_2O_3 . Для этого же носителя наблюдается максимум количества сильных кислотных центров (интервал десорбции 300–550 °C). Максимальное содержание кислотных центров средней силы (интервал десорбции 150–300 °C) приходится на носители с массовой долей B_2O_3 10 и 15 %. Из рис. 2 видно, что кривые десорбции аммиака в интервале 150–300 °C и адсорбции катионов никеля в зависимости от содержания B_2O_3 в носителях имеют симбатный характер. Это позволяет предположить, что кислотные центры средней силы, находящиеся на по-

верхности алюмоборатных носителей, определяют адсорбционное закрепление никеля.

С ростом содержания оксида бора в составе образцов B_2O_3 — Al_2O_3 принципиально меняется состояние гидроксильного покрова их поверхности. Для образцов, в которых массовая доля B_2O_3 не превышает 5 %, ИК-спектры в области частот 3500–3900 см⁻¹ (рис. 3, а) имеют вид, типичный для γ - Al_2O_3 . Полосы поглощения (п. п.) при 3675 и 3731 см⁻¹ относят к мостиковым ОН-группам, а полосы при 3775 и 3792 см⁻¹ — к терминальным [11]. При дальнейшем увеличении содержания оксида бора в спектрах наблюдается монотонное уменьшение поглощения групп Al—ОН и появляются п. п. при 3686 и 3700 см⁻¹, соответствующие группам В—ОН, а также мостиковым ОН-группам между атомами бора и алюминия [12]. Максимальная интенсивность данных полос наблюдается для образца с содержанием 20 мас. % B_2O_3 . Для носителя, содержащего 30 мас. % B_2O_3 , интенсивности п. п. связей В—ОН существенно снижаются, что можно объяснить конденсацией групп В—ОН друг с другом с образованием связей В—О—В и накоплением свободного B_2O_3 .

Адсорбционное закрепление никеля приводит к практически полному исчезновению в ИК-спектрах образцов п. п. с максимумами при 3686 и 3700 см⁻¹ (см. рис. 3, б), что указывает на обмен протонов поверхностных кислотных групп В—ОН на катионы никеля. В случае использования метода пропитки обмен происходит, по-видимому, в меньшей степени, поскольку п. п. групп В—ОН сохраняются, но их интенсивность по сравнению с исходными носителями также значительно ниже (см. рис. 3, в). Таким образом, закрепление в условиях адсорбции обеспе-

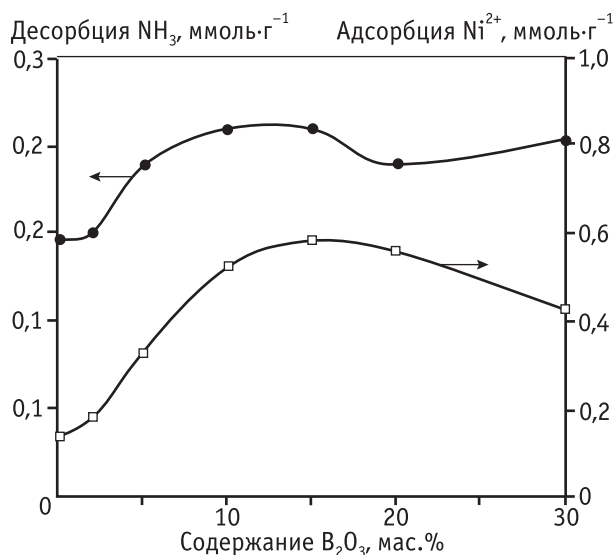


Рис. 2. Влияние содержания B_2O_3 в носителях на адсорбцию катионов Ni^{2+} и десорбцию молекул NH_3 (интервал десорбции 150–300 °C)

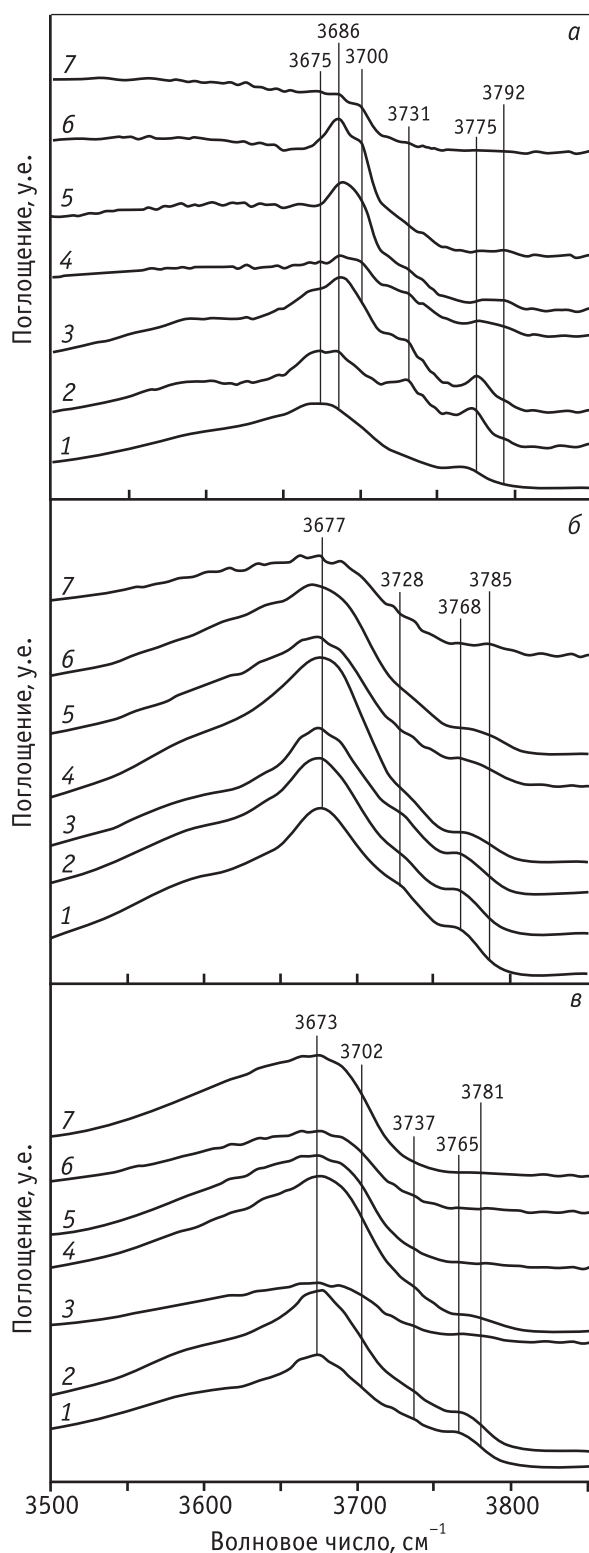


Рис. 3. ИК-спектры образцов носителей (а) и катализаторов, полученных адсорбционным закреплением (б) и пропиткой (в) при различном содержании B_2O_3 в носителях, мас. %:
1 – 0 (Al_2O_3); 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30

чивает более полное взаимодействие ионов никеля с поверхностью алюмоборатных носителей.

В ИК-спектрах адсорбированного СО, полученных для образцов $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$, проявляются два вида п. п., имеющих максимумы в диапазоне $2185-2195\text{ см}^{-1}$ и при 2212 см^{-1} (рис. 4). При этом спектры соответствующих друг другу по химическому составу «адсорбционных» и «пропиточных» образцов можно считать идентичными. Поглощение с максимумом при 2212 см^{-1} соответствует валентным колебаниям комплекса СО с координационно-ненасыщенными катионами алюминия в октаэдрической координации [8]. Наибольшая интенсивность данной п. п. наблюдается для образца, полученного на алюмооксидном носителе.

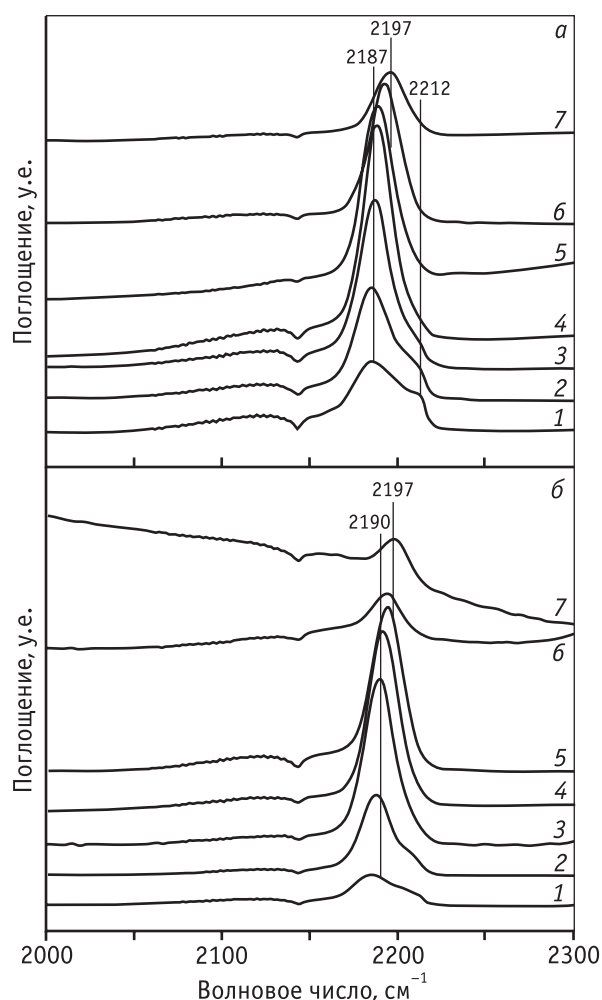


Рис. 4. ИК-спектры адсорбированного СО для катализаторов, полученных адсорбционным закреплением (а) и пропиткой (б) при различном содержании B_2O_3 в носителях, мас. %:
1 – 0 (Al_2O_3); 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30

В спектрах катализаторов, содержащих 5 мас.% B_2O_3 и более, данная полоса не проявляется, что может быть вызвано образованием алюмоборатных соединений [10].

Поглощение адсорбированного СО при $2185\text{--}2195\text{ см}^{-1}$ связано с колебаниями катионов Ni^{2+} , находящихся в структуре дефектного NiO нестехиометрического состава. Постепенное смещение максимума поглощения в коротковолновую область, которое наблюдается с ростом содержания оксида бора, может быть объяснено формированием на поверхности катализаторов наряду с NiO других соединений никеля, в частности, за счет взаимодействия с носителем [8, 13]. О природе таких соединений можно судить по ЭСДО.

В ЭСДО образцов, полученных как методом адсорбционного закрепления, так и методом пропитки (рис. 5), присутствует дуплет с максимумами при 592 и 633 нм, характерный для катионов никеля, находящихся в тетраэдрической координации в составе шпинели $NiAl_2O_4$ [14–16]. Интенсивность данных полос пропорциональна содержанию никеля в образцах, но с увеличением массовой доли B_2O_3 в носителях до значений более 10–15 мас.% они исчезают. Это также может быть объяснено образованием алюмоборатных соединений в ходе получения носителей $B_2O_3\text{--}Al_2O_3$ и снижением доступности фазы оксида алюминия для взаимодействия с оксидом никеля при формировании катализаторов.

Аналогичная картина наблюдается и для катионов никеля, находящихся в октаэдрической координации, которые в ЭСДО проявляются полосой переноса заряда в области 350–470 нм. По мере роста содержания оксида бора в образцах происходит постепенное смещение максимума данной полосы в низкочастотную область — от 375–378 до 419–421 нм. Исходя из данных работы [16], это можно объяснить переходом от системы, в которой катионы Ni^{2+} октаэдрической координации закреплены на поверхности оксида алюминия, к системе, имеющей поверхность, обогащенную боратными структурами.

Испытания системы $NiO/B_2O_3\text{--}Al_2O_3$ в процессе олигомеризации этилена показали (рис. 6), что каталитическая активность образцов, приготовленных как методом пропитки, так и адсорбционным закреплением, увеличивается с ростом содержания никеля и достигает максимальных значений при 2–3 мас.% Ni и 10–20 мас.% B_2O_3 . В условиях проведенных испытаний степень превращения этилена

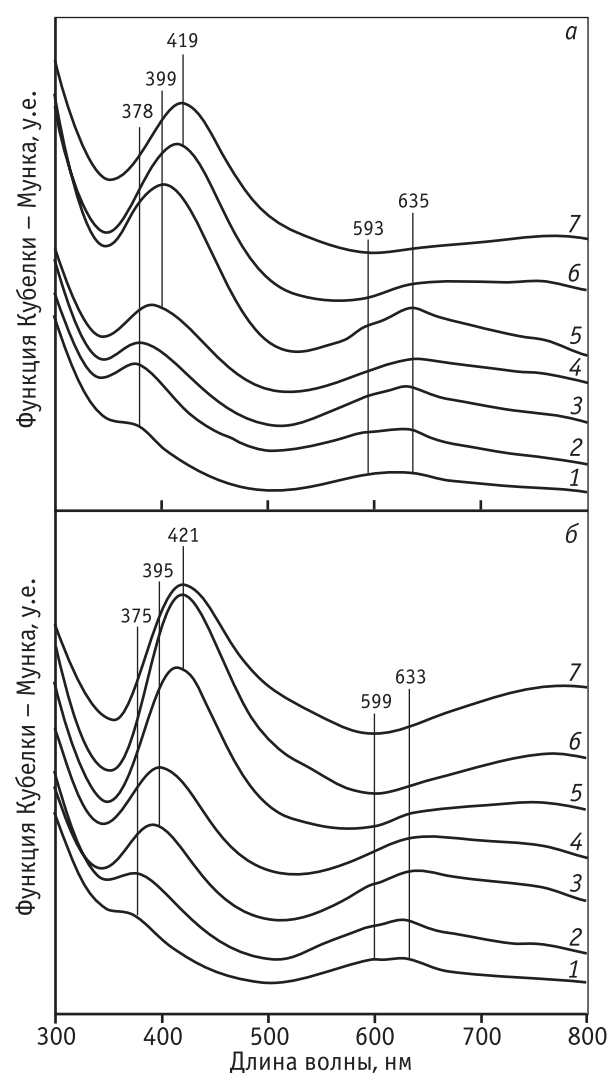


Рис. 5. ЭСДО для катализаторов, полученных адсорбционным закреплением (а) и пропиткой (б) при различном содержании B_2O_3 в носителях, мас. %:
1 – 0 (Al_2O_3); 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30

ограничена 58–62 % и может быть обеспечена как на «адсорбционных», так и на «пропиточных» образцах катализаторов.

Основными продуктами олигомеризации этилена являются более высокомолекулярные алкены с числом атомов углерода в молекуле, кратным 2 (рис. 7). С увеличением содержания никеля в образцах и соответственно с ростом их активности происходит обогащение состава продуктов олигомеризации алкенами C_6 и большей молекулярной массы. Наблюдаемые распределения продуктов соответствуют распределению Шульца — Флори, что указывает на протекание олигомеризации этилена в использованных условиях почти исключительно

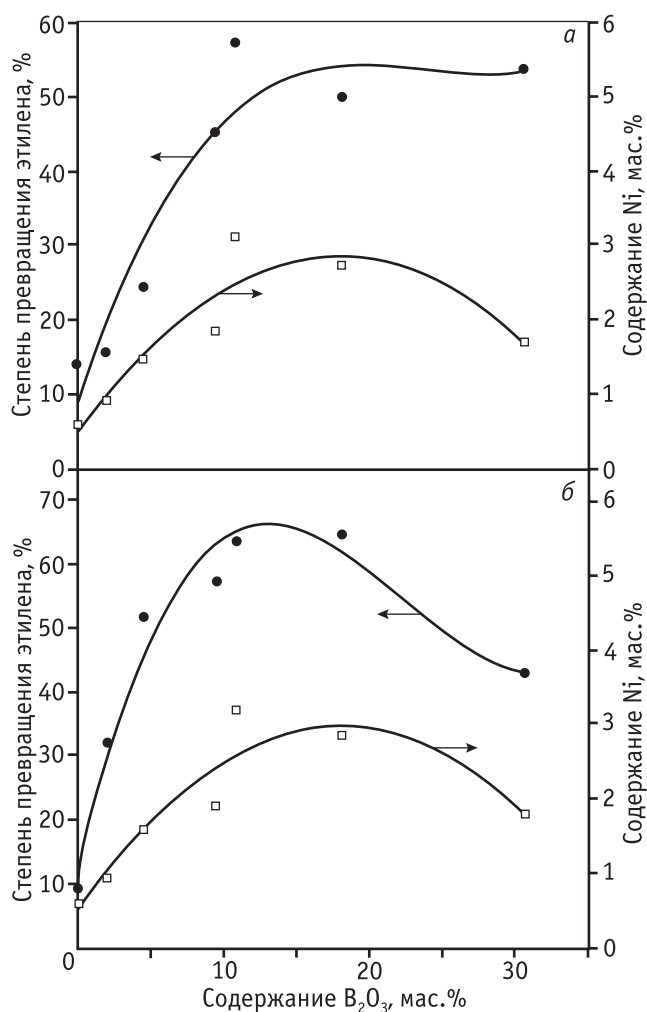


Рис. 6. Зависимости степени превращения этилена и содержания никеля для катализаторов, полученных адсорбционным закреплением (а) и пропиткой (б), от содержания оксида бора в носителях

по механизму металлокомплексного катализа на катионах никеля и без участия кислотных центров катализатора.

Исходя из полученных данных, можно предположить, что активность системы $\text{NiO/B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ в процессе олигомеризации этилена связана с формированием на ее поверхности катионов Ni^{2+} октаэдрической конфигурации, окруженных боратными анионами. Наличие таких катионов становится характерным при содержании оксида бора 10 мас.% и более. Эти катионы могут служить предшественниками катионов Ni^+ , которые на сегодняшний день считаются действительными центрами олигомеризации этилена на гетерогенных никельсодержащих катализаторах [8] и образуются либо за счет предварительной восстановительной обработки

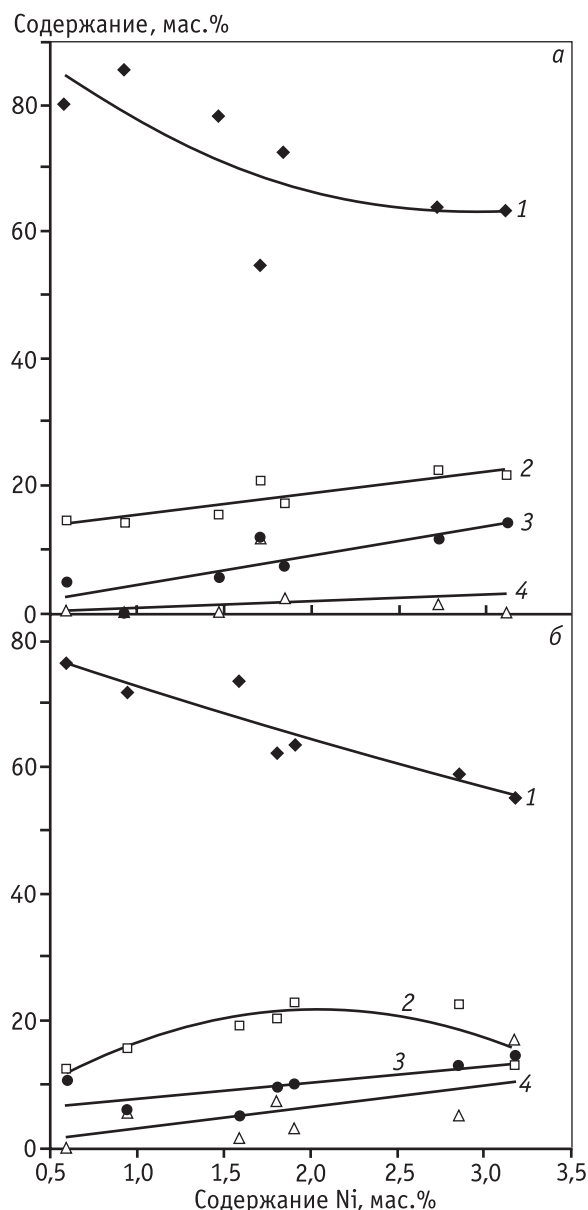


Рис. 7. Групповой состав продуктов олигомеризации этилена для катализаторов, полученных адсорбционным закреплением (а) и пропиткой (б): 1 – $\text{C}_4=$; 2 – $\text{C}_6=$; 3 – $\text{C}_8=$; 4 – $\text{C}_{10+}=$

катализаторов, либо под действием алкенов непосредственно в ходе процесса.

Выводы

1. Изменение химического состава алюмоборатных носителей позволяет влиять на формирование центров адсорбции никеля, в роли которых могут выступать кислотные центры поверхности, обеспечивающие протекание адсорбции по механизму

ионного обмена. Максимальной адсорбционной емкостью обладают образцы носителей, содержащие 15–20 мас.% оксида бора.

2. Никель и бор находятся в катализаторах $\text{NiO/B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ в виде высокодисперсных соединений, в частности в виде NiO нестехиометрического состава, шпинели NiAl_2O_4 , а также в виде боратных структур, включающих катионы никеля. Формирование этих соединений зависит от содержания оксида бора в составе исходного алюмоборатного носителя.

3. Сделано предположение, что активность системы $\text{NiO/B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ в процессе олигомеризации этилена связана с формированием на ее поверхности катионов Ni^{2+} октаэдрической конфигурации, окруженных боратными анионами. Наиболее активные катализаторы содержат 2–3 мас.% Ni и 10–20 мас.% B_2O_3 .

4. Метод приготовления (адсорбционное закрепление или пропитка) мало влияет на состояние никеля в образцах системы $\text{NiO/B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ и их каталитические свойства. Поэтому в качестве наиболее удобного с технологической точки зрения для приготовления катализаторов может быть рекомендован метод пропитки.

Литература

1. *Gattis S.C., Peterson E.R., Johnson M.M.* // The ÉCLAIRS Process for Converting Natural Gas to Hydrocarbon Liquids. SYNFUELS International Inc. 2004.
2. *Hall K.R.* // Catal. Today. 2005. Vol. 106. P. 243.
3. *Lallemand M., Rusu O.A., Dumitriu E., Finiels A., Fajula F., Hulea V.* // Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges. 2008. Vol. 174. P. 1139.
4. *Lallemand M., Finiels A., Fajula F., Hulea V.* // Appl. Catal. A. 2006. Vol. 301. P. 196.
5. *Sohn J.R., Park W.Ch., Kim H.W.* // J. Catal. 2002. Vol. 209. P. 69.
6. *Zhang Q., Kantcheva M., Dalla Lana I.G.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36. P. 3433.
7. *Sohn J.R., Cho E.S.* // Appl. Catal. A. 2005. Vol. 282. P. 147.
8. *Davydov A.A., Kantcheva M., Chepotko M.L.* // Catal. Lett. 2002. Vol. 83. № 1–2. P. 97.
9. *Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Моисеенко М.А., Дроздов В.А., Арбузов А.Б., Гуляева Т.И., Лихолобов В.А., Дуплякин В.К.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 423.
10. *Карпова Т.Р., Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Леонтьева Н.Н., Тренихин М.В., Гуляева Т.И., Талзи В.П.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. № 1. С. 61.
11. *Кулько Е.В., Иванова А.С., Буднева А.А., Паукштис Е.А.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 1. С. 141.
12. *Sibeijn M., Vanveen J.A.R., Bliek A.* // J. Catal. 1994. Vol. 145. P. 416.
13. *Давыдов А.А.* ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 246 с.
14. *Priecel P., Kubička D., Čapek L., Bastl Z., Ryšánek P.* // Appl. Catal. A. 2011. Vol. 397. P. 127.
15. *Torres-Mancera P., Ramirez J., Cuevas R., Gutierrez-Alejandre A., Murrieta F., Luna R.* // Catal. Today. 2005. Vol. 107–108. P. 551.
16. *Воробьев В.Н., Агзамходжаева Д.Р., Микита В.П., Абидова М.Ф.* // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 1. С. 190.