

УДК 544.4 : 544.47 : 544.342;
544.47 : 544.344

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ С–С И С–Н СВЯЗЕЙ В АЛКАНАХ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

© 2014 г. В.М. Ахмедов

Институт химических проблем НАН Азербайджана, г. Баку

Материал II Российско-Азербайджанского симпозиума «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (сентябрь 2013 г., Санкт-Петербург)

Введение

Парафиновые углеводороды с их известными богатыми запасами относятся к числу наименее химически реактивных и наиболее стабильных органических материалов. Они составляют основную часть нефти, природного газа, угля и синтетических топлив. Активация С–Н и С–С связей в алканах лежит в основе ряда наиболее важных промышленных процессов — скелетных перегруппировок и крекинга нефти в топливо и химические продукты. Катализаторы, используемые для реализации этих процессов, эффективны при высоких температурах и давлениях. По этой причине активация С–Н и С–С связей в парафиновых углеводородах в мягких условиях будет наиболее важным шагом в любом каталитическом цикле, предназначенном для преобразования богатых запасов этих углеводородов в ценные технические материалы. Снижение температуры реакции позволит разработать более эффективные энергосберегающие и экологически чистые технологии.

В последние годы наблюдается устойчивый интерес к конверсии *n*-парафиновых углеводородов в присутствии твердых кислот, к числу которых относятся цеолиты и оксиды металлов, модифицированные SO_4/ZrO_2 , которые изомеризуют алканы $\text{C}_4\text{—C}_6$ при низких температурах [1–8]. Однако эти системы быстро дезактивируются с необратимой потерей активности. Введение платины значительно повышает стабильность этих катализаторов.

Наночастицы металлов и оксидов металлов привлекают значительное внимание в связи с возможностями синтеза нового поколения композиционных

материалов, обладающих высокой каталитической активностью [9–13]. Некоторые представители таких композиций позволяют реализовать ряд известных высокотемпературных химических процессов при более низких температурах и давлениях.

Нами ранее был разработан метод приготовления «растворов металлов» путем совместной конденсации паров ряда металлов (КПМ) и органических соединений [14]. Эти «растворы» обладают высокой реакционной способностью и легко активируют С=C, С–Н и С–С связи в углеводородах при низких температурах. Недостатком «растворов металлов», при всех их преимуществах по активности, является короткий период их стабильности: атомы металла легко агрегируют с образованием крупных неактивных частиц. Нами впервые было показано, что «растворы металлов» могут быть применены для создания эффективных наноструктурированных гетерогенных катализаторов для низкотемпературной активации С–Н и С–С связей в парафиновых углеводородах [15]. С этой целью использовали Al_2O_3 и цеолиты различной морфологии в качестве матрицы. Был приготовлен широкий ряд моно- и биметаллических гетерогенных композиций, содержащих Ni, Zr, Pd, Pt, Re и Ru. В настоящей работе представлены результаты синтеза ряда таких катализаторов и исследования их в гидроконверсии $\text{C}_5\text{—C}_{16}$ *n*-алканов.

Экспериментальная часть

«Растворы металлов» были получены путем КПМ с раствором бутадиена в толуоле [15]. Для этого образцы металла подвергали испарению на установках с вращающимся реактором с использо-

Ахмедов В.М. – д-р хим. наук, проф., руководитель лаборатории «Катализ наноконструктами». E-mail: advesv@gmail.com

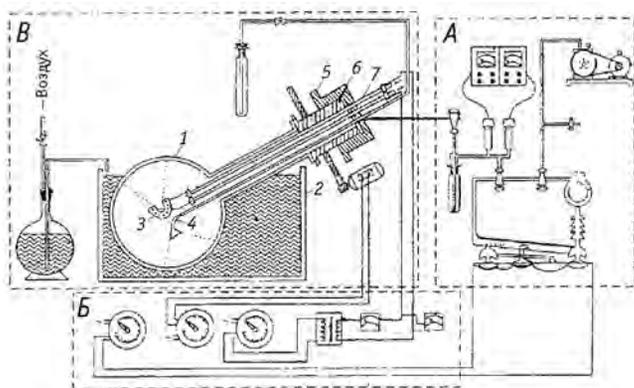


Рис. 1. Общая схема установки для криохимического синтеза:

А – вакуумный блок; Б – блок электропитания;
 В – реакторный блок;
 1 – реактор; 2 – ванна с жидким азотом; 3 – испаритель;
 4 – линия для подачи лиганда; 5 – вакуумный ротор;
 6 – уплотнительные кольца; 7 – электроды

ванием печи резистивного нагрева (рис. 1) или же путем бомбардировки поверхности металла электронным пучком (VS-500, G.V. Planer Ltd.) в условиях глубокого вакуума (10^{-5} мм рт. ст.). По мере испарения металла в реактор подавали 50–60 мл раствора бутадиена в толуоле. Атомы испарившегося металла образуют комплексы с бутадиеном и толуолом и осаждаются на стенках реактора, охлаждаемого жидким азотом. После завершения соконденсации содержимое реактора в атмосфере сухого азота или аргона переносили в сосуд Шленка и сохраняли при низкой температуре для дальнейшего использования.

Полученные «растворы металлов» были использованы для приготовления гетерогенных композиций. Для этого расчетное количество «раствора металла» переносили в другой сосуд Шленка, содержащий твердую матрицу, в качестве которой использовали цеолиты марок HZSM-5, HY и Бета, содержащие 25 % γ - Al_2O_3 в качестве связующего вещества. Содержимое сосуда перемешивали в течение 2–3 ч. При взаимодействии «раствора металла» с матрицей нестабильный комплекс металла иммобилизуется на ее поверхности. Аналогичным образом получали «раствор» второго металла и осуществляли закрепление второго комплекса на поверхности матрицы. Был приготовлен широкий ряд моно- и биметаллических гетерогенных композиций, содержащих Ni, Zr, Pd, Pt, Re и Ru (табл. 1). Синтезированные образцы композиций высушивали в вакуумном шкафу при комнатной температуре и хранили в атмосфере

инертного газа для дальнейшего использования в качестве катализатора.

Для характеристики приготовленных образцов были использованы микромеритик ASAP-2000, сканирующий электронный микроскоп JEM100B (JEOL) и ЭПР спектрометр (JEOL JESPE-3X).

Изучение активности приготовленных гетерогенных композиций в гидроконверсии *n*-алканов (C_5 – C_{16}) проводили в реакторе (8×250 мм) с неподвижным слоем образца в проточном режиме, при атмосферном давлении в интервале температур 423–573 К и мольном соотношении $\text{H}_2 : \text{CH} = (5 \div 10) : 1$. В этих условиях существенной дезактивации катализатора не наблюдалось. Было исследовано влияние температуры и концентрации углеводорода и водорода на скорость реакции.

В условиях типичного эксперимента образец катализатора (0,2–0,3 г) загружали в реактор. В центре слоя катализатора размещали термопару для контроля температуры реакции. Анализ всех компонентов на выходе из реактора производился на капиллярной колонке (30 м) DB1 (диметилполисилоксан) (Agilent) онлайн с помощью газового хроматографа

Таблица 1
Некоторые образцы катализаторов, приготовленные методом КПМ

Матрица	M_1 , мас. %	M_2 , мас. %	S_{BET} , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	V_{pr} , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
A_2O_3	Ni (1,58)*	–	203	0,21
A_2O_3	Ni (1,46)	–	203	0,21
HY/ A_2O_3	Pt (1,0)	Ni (1,0)		
HZSM-5/ A_2O_3	Ni (1,51)	–	252	0,25
HZSM-5/ A_2O_3	Ni (1,51)	Re (1,36)	249	0,24
HY/ A_2O_3	Ni (1,0)	Re (1,0)		
HY/ A_2O_3	Pt (1,0)	Re (1,0)		
HZSM-5/ A_2O_3	Ni (0,53)	Zr (0,58)	259	0,23
HZSM-5/Бета/ A_2O_3	Zr (0,61)	Pt (0,52)	257	0,22
HZSM-5/ A_2O_3	Re (0,27)	Zr (0,58)	263	0,24
HZSM-5/ A_2O_3	Ru (0,18)	Re (0,18)	285	0,22
Бета/ A_2O_3	Pt (1,0)	Ru (1,0)		
HZSM-5/ A_2O_3	Ni (0,53)	Ru (0,48)	264	0,21
HY/ A_2O_3	Pd (1,0)	Ru (1,0)		
HZSM-5/ A_2O_3	Ru (0,27)	–	276	0,21

* Нанесен на A_2O_3 методом пропитки.

Varian-3600СХ, снабженного компьютерной программой для вычисления в автоматическом режиме. Степень конверсии исходного углеводорода определяли по формуле

$$K = (M_0 - M_1) \cdot 100 / M_0,$$

где M_0 и M_1 — мольные доли исходного углеводорода в сырье и в продуктах реакции соответственно.

Обсуждение результатов

Синтез катализаторов

Применение металлов в катализе имеет долгую и плодотворную историю. Надежно установлено, что многие ионы и атомы, а также ряд комплексов переходных металлов могут взаимодействовать с углеводородами при низких температурах [16]. На основании этих данных нами сформулирована стратегия конструирования потенциально эффективных гетерогенных композиций в качестве катализаторов, способных активировать С—С и С—Н связи в *n*-алканах в мягких условиях.

Согласно этой концепции:

- металлический активный центр катализатора должен быть координационно ненасыщенным и в низкой степени окисления;
- лиганды должны быть легко заместимы в координационной сфере для взаимодействия молекул углеводорода с металлическим центром;
- в идеальном случае активным центром может быть атом или кластер металла.

Такие частицы, включая частицы нанометрового диапазона, можно синтезировать с помощью ряда методов. Сюда относятся физическое и химическое осаждение, плазменная обработка, электроосаждение и действие СВЧ-микроволн, а также химическое восстановление металлов в присутствии темплатов.

В ходе систематических исследований мы показали, что низкотемпературная КПМ с различными органическими соединениями является одним из наиболее удобных методов получения «растворов металлов». Эти «растворы» обладают высокой реакционной способностью. Например, используя «раствор никеля», можно осуществить различные синтезы по олигомеризации бутадиена (рис. 2), а также олигомеризации и соолигомеризации олефинов [17].

«Растворы» некоторых металлов стабильны при комнатной температуре. В некоторых случаях индивидуальные соединения металлов могут быть

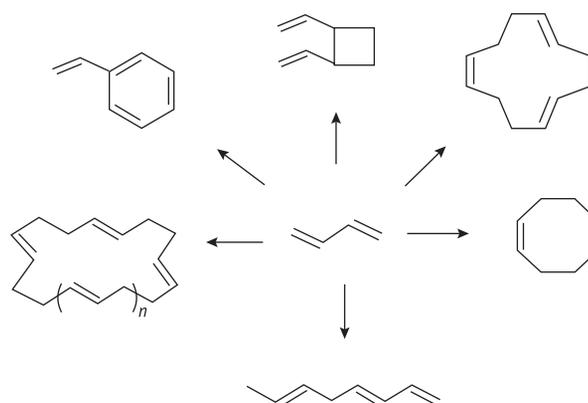


Рис. 2. Олигомеры бутадиена-1,3

выделены из этих «растворов» [16]. Например, термически неустойчивый $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}$ был выделен из «раствора Ti» в толуоле. При конденсации паров Pt с толуолом не удается выделить моно- или биметаллические комплексы, но вместо этого при комнатной температуре образуются наночастицы Pt. Атомы Re при соконденсации с толуолом образуют биядерный комплекс. Интересно отметить, что в этом случае атомы Re входят в С—Н связи в результате окислительного присоединения, что наглядно показывает возможность активации также алканов в процессе КПМ при низких температурах. Недостатком «растворов металлов» является короткий период их стабильности: атомы металла легко агрегируют с образованием крупных неактивных частиц. Нами впервые было показано, что «растворы металлов» могут быть применены для создания эффективных наноструктурированных гетерогенных композиций для низкотемпературной активации С—Н и С—С связей в парафиновых углеводородах [15]. С этой целью использовали цеолиты марок HZSM-5, HY и Бета, содержащие 25 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве связующего вещества. Взаимодействие «раствора металла» с различными матрицами может быть проиллюстрировано реакциями, представленными на рис. 3.

Силу взаимодействия металла с носителем можно уменьшить путем создания на поверхности металлической прослойки из частиц двух элементов: M_1 и M_2 . Можно предположить, что частицы металла, первыми нанесенные на поверхность, смогут быть центрами для иммобилизации частиц второго элемента, образуя с ними металлические связи. Согласно литературным данным, в случае формирования композиции, содержащей 5 % M_1 и 5 % M_2 на поверхности при удельной площади поверхности $300 \text{ м}^2/\text{г}$, вероятность локализации атомов M_2 на M_1

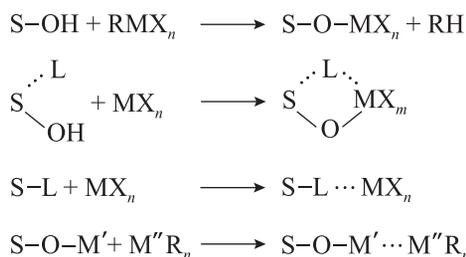


Рис. 3. Реакции иммобилизации частиц металла путем взаимодействия «раствора металла» с носителями

оказывается в 10^4 раз больше, чем вероятность локализации атомов M_2 на оставшейся свободной поверхности матрицы [18]. Формирующиеся на твердой поверхности структуры можно считать аналогами биядерных или кластерных комплексов металлов. Согласно расчетам энергия связей металл — металл в этих композициях может достигать 368 кДж/моль. Таким образом, можно предположить, что энергии связи двух металлов достаточно, чтобы уменьшить агрегацию атомов металла на поверхности матрицы. Следует подчеркнуть потенциальные преимущества такого способа закрепления активных частиц на поверхности. В случае восстановительного элиминирования лигандов в мягких условиях происходит формирование металлических частиц на поверхности в ультрадисперсном состоянии. Можно создавать уникальные композиции, содержащие атомы металлов на поверхности, с необычными каталитическими свойствами.

Закрепление атомарно дисперсных металлов на твердых поверхностях с различной кислотностью и пористой структурой привело к синтезу нового поколения гетерогенных катализаторов для активации C—H и C—C связей в парафиновых углеводородах в мягких условиях (см. табл. 1).

Значения удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) и объема пор (V_p) некоторых образцов приготовленных катализаторов, вычисленные из изотермы адсорбции-десорбции азота, приведены в табл. 1. Микрографические рисунки образцов, содержащих Pt, получены с помощью сканирующего микроскопа JEM100B. Но по причине ультрадисперсности частиц металла их статистическое распределение на поверхности образца определить не удалось.

Об ультрадисперсном состоянии частиц металла в составе катализаторов также можно судить по результатам исследования методом ЭПР. Природа каталитически активных частиц, приготовленных путем КПМ Ni-содержащих систем, исследова-

лась в модельной реакции гидрокрекинга алканов (*n*-бутан и *n*-гексан) в температурном интервале 523—573 К в режиме *in situ* с использованием установки, сочетающей ЭПР-спектрометр с хроматографом. Установка позволяла непосредственно в ходе реакции проводить ЭПР-спектроскопические исследования состояния катализатора с одновременным хроматографическим анализом газофазных продуктов реакции [19]. Размеры суперпара/ферромагнитных частиц, образующихся в ходе реакции на катализаторе, оценивали по спектрам ЭПР с использованием методики, приведенной в работе [20]. Показано, что для исследованных катализаторов обнаруживается значительное количество частиц, обладающих суперпара/ферромагнитными свойствами. Их размер изменяется в пределах 3—12 нм. Наибольшей каталитической активностью в данной реакции обладают композиции, содержащие суперпарамагнитные частицы размером менее 5 нм.

Эти результаты позволяют предположить, что частицы металлов в катализаторах, приготовленных методом КПМ, имеют размеры в основном в пределах нанометрового диапазона.

Природа углеродистых компонентов, содержащихся на поверхности катализатора, была исследована методами термической десорбции и десорбции под воздействием водорода. Только бутadiен и следы толуола были идентифицированы при нагревании свежеприготовленного образца катализатора Ni/ZSM-5/Al₂O₃ в вакууме в интервале 303—313 К. Только *n*-бутан и следы метилциклогексана и толуола были идентифицированы при нагревании свежеприготовленного образца катализатора в атмосфере водорода. Эти результаты показывают, что адсорбированные на поверхности носителя предшественники приготовленных гетерогенных композиций являются термически нестабильными комплексами исходных металлов с бутadiеном и толуолом, которые могут образовывать ультрадисперсные металлические частицы при нагревании и обработке водородом в мягких условиях.

Гидроконверсия *n*-алканов

Синтезированные методом КПМ катализаторы проявили высокую активность в процессе гидроконверсии *n*-алканов. Результаты свидетельствуют о значительном различии в каталитических свойствах новых и традиционных катализаторов. Более того, как видно из рис. 4, активация и конверсия углеводородов в присутствии Ru/ZSM-5 происходит

в интервале температур 370—400 К, что сравнимо с активностью дискретных комплексов рутения в аналогичных процессах в гомогенных условиях [16, схема 7].

Необходимо отметить следующие особенности гидроконверсии *n*-алканов в присутствии этих катализаторов:

1) *n*-C₇ подвергается гидрокрекингу при 453—483 К на Pt-Re и Ni-Re/Цеолит/ Al₂O₃ (рис. 5), тогда как аналоги этих катализаторов, приготовленные методом пропитки, были неактивны ниже 673 К.

2) Продуктами гидроконверсии *n*-C₇ являются фракции C₃ и C₄ почти в равных количествах (см. рис. 5, кривая 4). Это свидетельствует о высокой селективности действия новых катализаторов в отношении расщепления внутренней C—C связи. С другой стороны, образование *изо*-C₄ в качестве основного продукта реакции показывает, что *n*-C₇ подвергается скелетной изомеризации до расщепления C—C связи.

3) Катализаторы, содержащие Ru, проявляют чрезвычайную активность. Они настолько активны, что заметная конверсия протестированных углеводородов наблюдается даже ниже 373 К (см. рис. 4). Одним из самых важных преимуществ этих систем является их стабильность, и они, в отличие от растворимых аналогов, могут быть использованы в течение длительного периода (Pt-Re- и Ni-Re/Цеолит катализаторы более 100 ч эксплуатировались в реакции гидроконверсии *n*-декана без существенной потери первоначальной активности).

Конечный состав продуктов реакции во многом зависит от типа металла, длины цепи алкана и морфологии носителя. В связи с этим в качестве носителя использовались цеолиты различной морфологии. С увеличением молекулярной массы *n*-алканов их подверженность изомеризации и крекингу возрастает (табл. 2). Разница между углеводородами с краткой и длинной цепями заключается в том, что высокие парафины по сравнению с меньшей молекулой могут подвергаться более глубокой изомеризации до стадии крекинга. Так, если размеры пор позволяют, молекула может претерпеть изомеризацию в моно-, ди- и трехразветвленные изомеры до стадии крекинга. Состав продуктов гидроконверсии будет зависеть от степени разветвленности предшественника. Если предшественниками являются ди- и трехразветвленные фрагменты, то при крекинге образуются более разветвленные *изо*-алканы, что представляет огромный интерес с точки

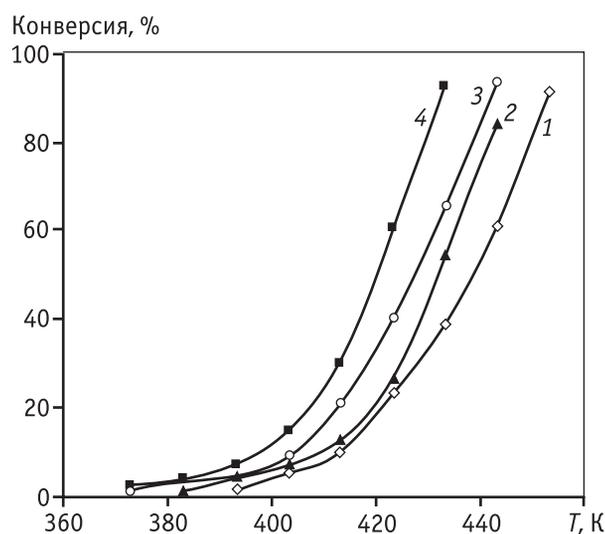


Рис. 4. Конверсия *n*-алканов C₅–C₇ и циклопентана на Ru/HZSM-5:

1 – *n*-пентан; 2 – *n*-гексан; 3 – *n*-гептан; 4 – циклопентан

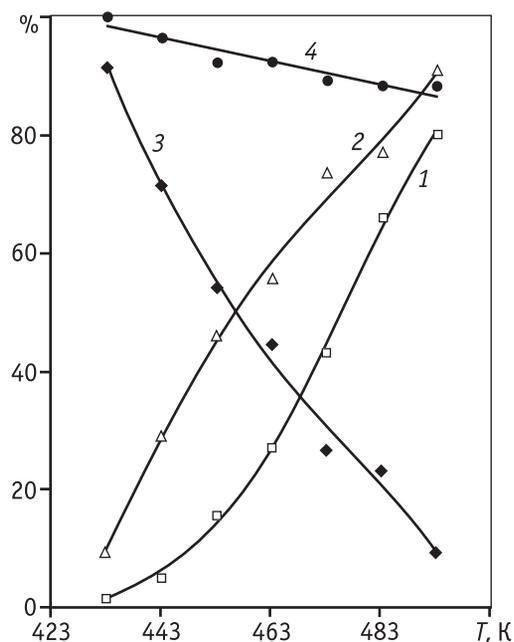


Рис. 5. Температурная зависимость конверсии *n*-гептана (1) и селективностей по продуктам гидрокрекинга (2), продуктам изомеризации (3) и фракции C₃ + C₄ (4) в гидроконверсии *n*-гептана на Ni-Re/ZSM-5-Al₂O₃

зрения производства высокооктанового бензина. Катализаторы, приготовленные с использованием НУ в качестве носителя, вызывают более глубокую изомеризацию *n*-алканов. В этом случае продукты гидроконверсии алканов анализировали с помощью хроматографа PIONA—DHAX (Perkin Elmer),

Таблица 2

Гидроконверсия C₁₁–C₁₆ *n*-алканов на катализаторе Pt-Re/HY-Al₂O₃

<i>n</i> -Алкан	<i>n</i> -C ₁₁	<i>n</i> -C ₁₂	<i>n</i> -C ₁₄	<i>n</i> -C ₁₅	<i>n</i> -C ₁₆
Температура (К)	503	503	493	493	483
Конверсия (%)	100	100	100	100	100
Продукты реакции, %					
C ₁ + C ₂	–	–	–	–	–
C ₃	2,5	2,0	0,8	0,6	0,9
ΣC ₄ (изо/нормал)	18,1 (3,7)	15,2 (5,9)	5,9 (4,9)	4,8 (4,2)	8,2 (4,9)
ΣC ₅ (изо/нормал)	23,7 (4,8)	19,8 (7,1)	8,5 (7,4)	6,9 (5,5)	12,7 (6,9)
ΣC ₆ (изо/нормал)	27,2 (5,2)	21,3 (8,1)	10,3 (6,9)	8,7 (5,9)	15,3 (9,5)
ΣC ₇ (изо/нормал)	25,6 (7,4)	23,5 (10,8)	14,1 (9,7)	13,1 (7,2)	18,3 (13,1)
ΣC ₈ (изо/нормал)	2,9 (21,5)	18,2 (9,1)	18,6 (9,9)	18,0 (8,1)	17,8 (15,0)
ΣC ₉ (изо/нормал)	–	–	29,2 (9,6)	27,7 (10,2)	19,6 (14,4)
ΣC ₁₀ (изо/нормал)	–	–	12,6 (10,6)	20,2 (11,4)	7,2 (100 % изо)
ΣC ₄ + (изо/нормал)	97,5 (8,5)	98,0 (8,2)	99,2 (8,4)	99,4 (7,5)	99,1 (10,1)

Таблица 3

Состав и некоторые характеристики продуктов гидроконверсии *n*-декана на катализаторе Pt/Ni/HY-Al₂O₃ при 270 °С

Наименование	Масса, %	Объем, %
Углеводороды:		
<i>n</i> -парафины	13,950	15,427
<i>изо</i> -парафины	76,818	76,946
олефины	0,346	0,325
нафтены	4,164	3,575
ароматические (алкилзамещенные)	4,722	3,727
Всего:	100,00	100,00
Средняя молекулярная масса	92,279	
Плотность, г/см ³	0,682	
Бромное число	0,304	
Октановое число	87,82	

позволяющего вычислять в автоматическом режиме октановое число углеводородов. Например, октановое число продуктов гидроконверсии *n*-декана, образующихся при таких условиях, составляет около 88 единиц, что соответствует октановому числу, определенному по исследовательскому методу (табл. 3).

С другой стороны, если поры становятся все меньше, возможность формирования сильно раз-

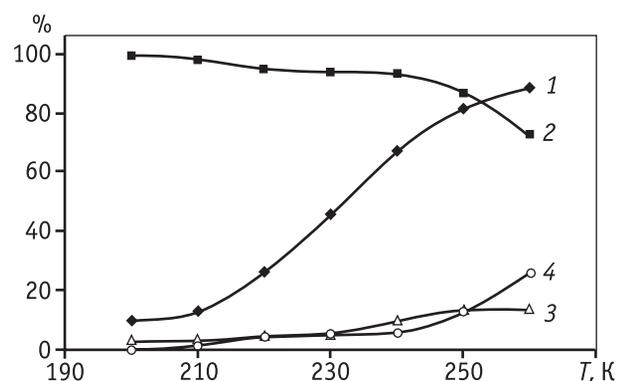


Рис. 6. Температурная зависимость конверсии *n*-гептана (1) и селективностей по продуктам изомеризации (2), по диметилпентану (3) и продуктам крекинга (4) в гидроконверсии *n*-гептана на Zr/Pt/HZSM-5/Бета/Al₂O₃

ветвленных интермедиатов будет ограничена и могут образоваться менее разветвленные продукты. При определенных условиях гидроконверсию *n*-алканов можно остановить на стадии изомеризации, что приводит к значительному увеличению выхода изомеров исходных алканов. Показано, что каталитическая композиция Zr/Pt/HZSM-5/Бета/Al₂O₃ обладает высокой изомеризирующей селективностью. При гидроконверсии *n*-C₇ и *n*-C₈ селективность по изомерам составляют более 93 % при степенях превращения исходных алканов 63–67 % (см. рис. 6, 7).

Из представленных результатов видно, что новые катализаторы обладают рядом важных преиму-

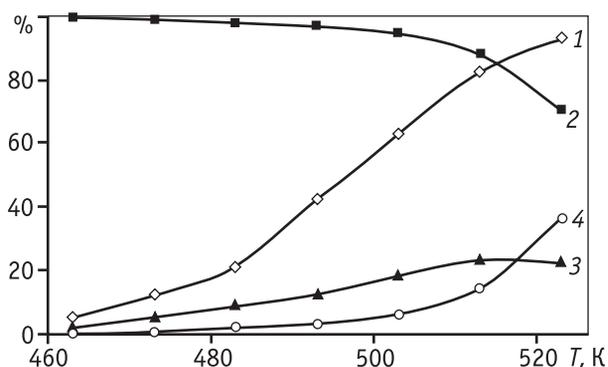


Рис. 7. Температурная зависимость конверсии *n*-октана (1) и селективностей по продуктам изомеризации (2), по диметилциклогексану (3) и продуктам крекинга (4) в гидроконверсии *n*-октана на Zr/Pt/HZSM-5/Бета/Al₂O₃

ществ по сравнению с традиционными аналогами. Эти результаты открывают новые возможности для разработки новой одностадийной технологии производства экологически чистых высокооктановых бензинов и смазочных масел непосредственно из *n*-парафинов.

Заключение

Гетерогенные композиции, содержащие наночастицы, имеют хороший потенциал для повышения эффективности, производительности и селективности каталитических процессов, помогают лучше понять общность и различие гомогенных, гетерогенных и биокаталитических процессов. С использованием эффекта взаимодействия наночастиц металла с различными функциональными группами поверхности матрицы могут быть целенаправленно созданы перспективные катализаторы для структурного преобразования *n*-парафинов в экологически чистые высокооктановые бензины и смазочные масла.

Литература

1. Adeeva V., Hai-Yang Liu, Bj-Qing Xu, Sachtler W.M.H. // Topics in Catalysis, 6 (1998) 61–76.

2. Иванов А.В., Кустов Л.М. // Российский химический журнал. 2000. № 44. С. 21.

3. Yamaguchi T. // Applied Catalysis, 222 (2001) 237.

4. Ivanov A.V., Vasina T.V., Masloboishikova O.V., Khelkovskaya-Sergeeva E.G., Kustov L.M., Houzvicka J.I. // Catal. Today, 74 (2002) 95.

5. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е. // Российский химический журнал. 2007. № 51. С. 38.

6. Смоликов М.Д., Джикия О.В., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Белый А.С. // Нефтехимия. 2009. № 49. С. 1–8.

7. Смоликов М.Д., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Паукштис Е.А., Кирьянов Д.И., Белый А.С. // Кинетика и катализ. 2010. № 51. С. 608–618.

8. Смоликов М.Д., Горянская Н.И., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Бикметова Л.И., Доронин В.П., Дроздов В.А., Белый А.С. // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 12–18.

9. Gates B.C. // J. Mol. Catal. A., 163 (2000) 55–65.

10. Rao C.N.R., Kulkarni G.U., Thomas P.J. // Chem. Europ. J., 8 (2002) 28–35.

11. Lu G.Q. // Catal. Today, 68 (2001) 1–262.

12. Huczko A. // Appl. Phys. A. 70 (2000) 365–376.

13. Toshima N. // J. Macromol. Sci. Chem., A27 (1990) 1225–1238.

14. Akhmedov V.M., Anthony M.T., Green M.L.H., Young D. // J. Chem. Soc., Dalton, (1975) 1412–1419.

15. Ахмедов В.М., Ахмедов Э.И., Садыгов А.З. Способ приготовления катализатора для гидрокрекинга *n*-парафинов. Патент России № 2054321 (1996).

16. Akhmedov V.M., Al-Khowaiter S.H. // Catal. Rev.44 (2002) 455–498.

17. Akhmedov V.M., Khanmetov A.A. // II Turkish-Azerbaijan Symposium on Polymer Chemistry, Ankara, 1992. P. 421–422.

18. Trusov L.I., Kholmyanski V.A. «Island-shaped Metallic Films» Moscow, 1973, p. 34.

19. Ismailov E.H., Ganbarova Yu.A., Maharramov M.J., Tagiyev D.B., Rustamov M.I. // Operando III, Book of Abstracts, Rostok, Germany, 2009.

20. Berger R., Bissey J.C., Kliava J., Daubric H., Estournes C. // J. Magn. Magn. Mater. 234(3), 535–544 (2001).