

УДК 541.128

ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНА ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИЕЙ ЭТАНА

© 2014 г. **В.М. Бондарева**¹,
Т.Ю. Кардаш^{1,2},
Е.В. Ищенко^{1,2},
В.И. Соболев¹

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

Введение

Этилен относится к числу наиболее важных и востребованных рынком химических соединений, стоящих в самом начале цепочки производства широкого спектра полимеров, в первую очередь полиэтилена, волокон и пластиков. Потребителями этилена являются также производства окиси этилена, дихлорэтана и этилбензола.

В настоящее время мировое производство этилена превышает 130 млн т в год. В России производство этилена осуществляется на предприятиях Приволжского этиленового комплекса (ОАО «Нижекамскнефтехим», ОАО «Казаньоргсинтез», ОАО «Газпром нефтехим Салават», ОАО «Уфаоргсинтез»), в ЗАО «СИБУР Холдинг», ЗАО «ЛУКОЙЛ-Нефтехим» и ОАО «НК «Роснефть», общая мощность производства этилена на которых составляет около 3 млн т в год. Министерство энергетики России утвердило план развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 г. [1], согласно которому производство этилена должно увеличиться до 14,2 млн т в 2030 г., что позволит утроить ее долю в мировом производстве мономеров.

Промышленное производство этилена базируется на процессе пиролиза углеводородного сырья. В России и странах Западной Европы таким сырьем является преимущественно прямогонный бензин, в США и странах Ближнего Востока — легкие C_2-C_4 алканы.

Несмотря на успехи, достигнутые в развитии пиролиза, этот метод имеет ряд существенных недостатков. Прежде всего, это высокие энергозатраты, обусловленные как технологическими режимами проведения процесса (температура выше 800 °С, использование значительного количества водяного пара), так и его эндотермичностью (разрыв C—C и C—H связей протекает с поглощением тепла). В свою очередь высокие температуры в процессе пиролиза обуславливают потерю селективности и способствуют протеканию побочных реакций, включая коксование, что приводит к невысокому выходу этилена (25–30 % при пиролизе нефти, около 50 % при пиролизе C_2-C_4 алканов) и наличию широкого спектра продуктов пиролиза, требующих многоступенчатой системы разделения.

В мировой практике все большее распространение получает производство этилена пиролизом /дегидрированием этана, выделяемого из природного и попутного нефтяного газов. Природный и попутный газы являются значительно более дешевым сырьем, а расход сырья на тонну целевого продукта (этилена) при пиролизе уменьшается с уменьшением молекулярной массы применяемых в процессе пиролиза углеводородов. Однако процесс, основанный на дегидрировании этана, имеет те же недостатки, что и пиролитический процесс, в первую очередь — высокую энергоемкость. Кроме того, из-за обратимости реакции дегидрирования невозможно достигнуть высокой конверсии и,

Бондарева В.М. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 326-97-39.
E-mail: valent@catalysis.ru

Кардаш Т.Ю. — канд. хим. наук, науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН; ассистент КФМИТТ, науч. сотрудник Новосибирского государственного университета. Тел.: (383) 326-97-23.
E-mail: tanik.kardash@gmail.com

Ищенко Е.В. — канд. хим. наук, науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН; мл. науч. сотрудник Новосибирского государственного университета. Тел.: (383) 326-97-39.
E-mail: lazareva@catalysis.ru

Соболев В.И. — канд. хим. наук, зав. лабораторией Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 326-97-65.
E-mail: visobo@catalysis.ru

следовательно, высокого выхода целевого продукта за один цикл.

Альтернативой существующим процессам получения этилена может выступать каталитическая окислительная конверсия этана. Проведение гетерогенно-каталитической реакции дегидрирования в присутствии кислорода позволяет снять термодинамические ограничения и достичь более высокой конверсии сырья за один цикл при более низкой температуре проведения реакции. Кроме того, получение этилена путем окислительной конверсии этана существенно повышает энергоэффективность процесса, так как реакции окисления протекают с выделением, а не с поглощением тепла. В то же время основной проблемой процесса окислительного дегидрирования является селективность, поскольку в присутствии кислорода как исходное сырье — этан, так и целевой продукт реакции — этилен — могут подвергаться окислительной деструкции с образованием оксидов углерода.

В литературе накоплен обширный материал по окислительному дегидрированию C_2-C_4 алканов, включая обзоры [2—10], в которых рассматриваются как каталитические системы, так и различные аспекты механизма реакции.

Можно выделить три основных класса катализаторов, изученных в реакции окислительного дегидрирования этана:

- оксогалогениды элементов II и III групп периодической системы;
- индивидуальные, бинарные и многокомпонентные оксидные составы $3d$ и $4d$ элементов;
- композиции на основе гетерополисоединений (ГПС) молибдена и вольфрама.

Катализаторы на основе ГПС малоэффективны, максимальный выход этилена не превышает 30 %. При использовании оксогалогенидов достигается высокий выход этилена (до 80 %), однако реакция проводится при высокой температуре (выше 600 °С) и зачастую в условиях газофазного промотирования галогенами. Это требует решения целого ряда технологических и экологических проблем. Более перспективным является использование оксидных композиций, в ряду которых наиболее эффективными являются ванадий- и молибденсодержащие, позволяющие достигать выхода этилена до 75 % при температуре реакции 400 °С.

В 1990-е гг. компания «Мицубиси» предложила каталитическую систему, состоящую из смешанных Mo-V-Te-Nb оксидов, для низкотемпературных окислительных превращений пропана в акриловую кислоту и акрилонитрил [11, 12]. Затем была выявлена высокая

эффективность этих катализаторов в реакции окислительного дегидрирования этана в этилен [13—16].

Основными фазами, присутствующими в Mo-V-Te-Nb-O катализаторах, являются две кристаллические фазы: орторомбическая M1 и гексагональная M2. Такие названия они получили после работы Ушикубо и др. [17], где их впервые охарактеризовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Эти структуры характеризуются наличием сложных по мотиву плоских сеток, образованных сопряженными по вершинам или по вершинам и ребрам полиэдрами, в центре которых находятся катионы молибдена, ванадия и ниобия. В третьем направлении сетки объединяются общими вершинами. В самих сетках в зависимости от расположения и вида полиэдров образуются трех-, шести- и семиугольные петли, которые, накладываясь трансляционно друг на друга, образуют каналы, проходящие через всю структуру. Катионы теллура в фазе M1 находятся в шести- и семиугольных каналах, а в фазе M2 — в шестиугольных каналах. Авторами [18, 19] были синтезированы индивидуальные соединения — фазы M1 состава $(AO)_xM_5O_{14}$ и M2 состава $(AO)_xM_3O_9$ ($A = Te, Sb; M = Mo, Nb, V; 0 \leq x \leq 1$) и уточнены их атомные структуры методом полнопрофильного анализа дифракционных данных, полученных с использованием синхротронного излучения и дифракции нейтронов. При этом были надежно определены координаты легких атомов кислорода в присутствии тяжелых элементов и установлено распределение атомов ванадия в структуре.

Наряду с основными фазами M1 и M2 в Mo-V-Te-Nb оксидной системе могут присутствовать фазы типа M_5O_{14} ($M = Mo, V, Nb$), MoO_3 , $TeMo_5O_{16}$ и бинарные оксидные V-Mo фазы различного состава. Фазовый состав Mo-V-Te-Nb оксидных катализаторов определяется не только их химическим составом, но и условиями приготовления. Установлено [27—33], что каждая из стадий синтеза (приготовление смешанного Mo-V-Te раствора и/или Mo-V-Te-Nb суспензии/геля, сушка и термообработка) обладает набором критических параметров, которые существенно изменяют как фазовый состав в целом, так и относительное содержание отдельных соединений.

Корреляции между фазовым составом и активностью Mo-V-Te-Nb оксидных катализаторов в окислительных превращениях легких алканов широко обсуждаются в литературе, и до сих пор нет единой точки зрения по данному вопросу. Так, согласно [20—23] для достижения наилучших каталитических свойств в реакциях окисления и окислительного аммонолиза пропана необходимо

присутствие обеих кристаллических фаз — М1 и М2, а в [14, 25—27] полагают, что в данных реакциях активность определяется наличием фазы М1.

Целью настоящей работы является исследование влияния содержания основных фаз М1 и М2 на каталитические свойства Мо-V-Te-Nb оксидного катализатора в реакции окислительного дегидрирования этана.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов

Оксидные катализаторы брутто-состава $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}$ получали по способу, описанному в [1, 2, 34], включающему смешение водных растворов соединений исходных компонентов, сушку полученного сырого прекурсора и последующую ступенчатую термообработку сухого прекурсора в интервале температур 300—600 °С. В качестве исходных реактивов использовали парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Реахим), метаванадат аммония NH_4VO_3 (Реахим) и теллуровую кислоту H_6TeO_6 (Aldrich). Содержание основных компонентов в реактивах более 99 %. В качестве исходного соединения ниобия готовили раствор оксалата ниобия с соотношением $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{Nb}$, равным 3,0, растворением свежесозданного гидроксида ниобия в растворе щавелевой кислоты. Гидроксид ниобия получали осаждением водным раствором аммиака (25,5 мас.%, Acros Organics) пентахлорида ниобия (NbCl_5 , Acros Organics, 99,8 %) при $\text{pH} = 7$. Полученный белый осадок гидроксида ниобия был отфильтрован, отмыт дистиллированной водой до отсутствия ионов хлора в промывных водах.

Для получения образцов с разным содержанием фаз М1 и М2 при синтезе варьировали pH сырого прекурсора, способ его сушки и условия прокалики сухого прекурсора. В табл. 1 приведены условия синтеза образцов.

Анализ фазового состава

При установлении корреляций каталитических свойств с фазовым составом актуальной становится задача определения фазового состава и содержания различных фаз в катализаторе. Обычно такие оценки основаны на рентгенографических данных: сравниваются относительные интенсивности характеристических линий входящих в состав соединений. Однако в Мо-V-Te-Nb оксидных катализаторах ключевые фазы М1 и М2, а также примесная фаза типа M_5O_{14} имеют схожее строение. Из-за структурного сродства этих соединений отнесение пиков на рентгенограмме

Таблица 1

Условия синтеза Мо-V-Te-Nb оксидных катализаторов

Номер образца	Условия синтеза		
	pH	Сушка сырого прекурсора	Прокалка сухого прекурсора
1	1	Быстрая ¹	Ступенчатая ³
2	2	Быстрая	Ступенчатая
3	3	Быстрая	Ступенчатая
4	3,5	Быстрая	Ступенчатая
5	4	Быстрая	Ступенчатая
6 ⁵	3	Быстрая	Ступенчатая
7	4	Медленная ²	Изотермическая ⁴

¹ Сушка с использованием распылительной сушилки ($t_{\text{вход}} = 220$ °С, $t_{\text{вых}} = 110$ °С).

² Сушка выпариванием при 100 °С.

³ Прокалка кратковременно при 300 °С в воздухе, затем в течение 2 ч при 600 °С в гелии.

⁴ Прокалка в течение 2 ч при 600 °С в гелии.

⁵ Дополнительная обработка прокаленного образца раствором пероксида водорода по методике, описанной в [25].

не является тривиальной задачей. Одним из наиболее корректных в данном случае методов количественного фазового анализа является метод уточнения полного профиля рентгенограммы или метод Ритвельда [35].

Для количественного фазового анализа Мо-V-Te-Nb оксидных образцов эксперименты были проведены на дифрактометре Thermo ARL X'tra с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, геометрией съемки $\theta - \theta$ и фокусировкой по Бреггу — Брентано. Дифрактометр был оснащен полупроводниковым детектором Si(Li). Съемка проводилась в интервале углов $2\theta = 5 \div 90^\circ$, шаг съемки $2\theta = 0,02^\circ$, время накопления в точке — 10 с. Количественный фазовый анализ методом Ритвельда проведен в программе GSAS с использованием пользовательского интерфейса EXPGUI [37].

Каталитические испытания

Каталитические свойства образцов в реакции окислительного дегидрирования этана исследовали в проточной установке с on-line хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси. Эксперименты проводили при атмосферном давлении в трубчатом реакторе с коаксиально расположенным термпарным карманом в неподвижном слое катализатора фракции 0,25—0,50 мм. Состав исходной реакционной смеси — $\text{C}_2\text{H}_6 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 5 : 5 : 90$ (об.%), температура реакции 400 °С.

Степень превращения этана (X , %) и селективности по продуктам реакции — этилену и оксидам углерода (S , %) определяли по нижеприведенным формулам.

$$X = \frac{C_{C_2H_6}^0 - C_{C_2H_6}}{C_{C_2H_6}^0} \cdot 100,$$

где $C_{C_2H_6}^0$ — концентрация этана в исходной смеси, моль/л; $C_{C_2H_6}$ — концентрации этана в конечной смеси, моль/л.

Селективность по продуктам реакций (S_i , %) рассчитывали по уравнению

$$S_i = \frac{\frac{1}{n_i} C_i}{\sum_i \frac{1}{n_i} C_i} \cdot 100,$$

где C_i — концентрация i -го компонента в конечной реакционной смеси, моль/л; n_i — стехиометрический коэффициент.

Выход этилена (Y , %) рассчитывали по уравнению

$$Y = S_{C_2H_4} X.$$

Для сопоставления катализаторов по активности рассчитывали скорость общего превращения этана (W , моль/(м²·с) при конверсии этана 7 % следующим образом:

$$W = \frac{(C_{C_2H_6}^0 - C_{C_2H_6})U}{S_{sp}P},$$

где U — поток реакционной смеси, л/с; S_{sp} — удельная площадь поверхности, м²/г; P — навеска катализатора, г.

Результаты и их обсуждение

Фазовый состав

Рентгенограммы образцов № 1–7 представлены на рис. 1. Во всех образцах обнаружены фаза М1 с наиболее характерными линиями при $2\theta = 6,6; 7,9; 9,0; 22,1;$

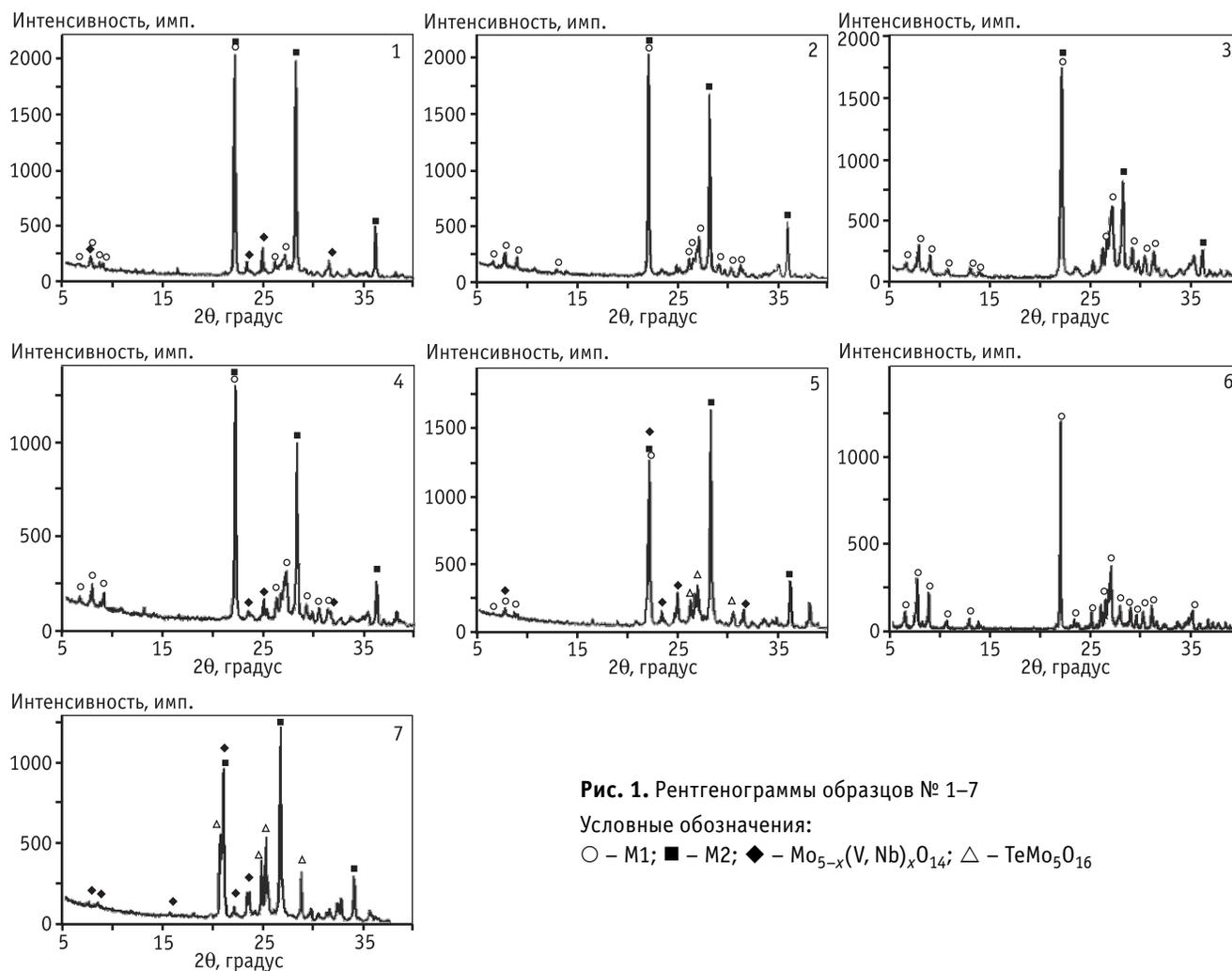


Таблица 2

Фазовый состав Mo-V-Te-Nb оксидных катализаторов

Номер образца	Содержание фазы, мас. %				Статистические параметры уточнения	
	M1	M2	Mo _{5-x} (V,Nb) _x O ₁₄	TeMo ₅ O ₁₄	wRp	χ ²
1	40	42	18	–	0,11	1,39
2	53	48	–	–	0,10	1,38
3	80	15	3	2	0,13	1,90
4	58	30	9	3	0,11	1,17
5	24	45	17	13	0,13	1,83
6	100	–	–	–	0,12	1,40
7	–	45	21	34	0,14	1,85

27,2° [18] и фаза M2, о наличии которой свидетельствуют линии при $2\theta = 22,1; 28,2; 36,1; 45,1; 50,0^\circ$ [19]. Помимо этого на рентгенограммах образцов № 1, 3, 4, 5 и 7 имеются линии при $2\theta = 23,41; 25,00$ и $31,70^\circ$, которые могут быть отнесены к V- и/или Nb-замещенному оксиду типа Mo₅O₁₄ [38], а также линии при $2\theta = 27,08$ и $26,24^\circ$, относящиеся к фазе TeMo₅O₁₆ [39]. Видно, что в образцах наиболее заметно меняется соотношение интенсивнос-

тей пиков при $2\theta = 22,20^\circ$ и $2\theta = 28,50^\circ$, наиболее интенсивных для фаз M1 и M2, что может свидетельствовать об изменении их абсолютного содержания. Для более корректной оценки содержания фаз было проведено моделирование рентгенограмм методом Ритвельда.

Для уменьшения числа варьируемых параметров при подгонке модельной дифракционной картины к экспериментальной рентгенограмме атомные координаты и фактор их заполнения не уточнялись, а использовались литературные данные о строении всех фаз [18, 19, 36]. Уточнялись только профильные параметры, параметры решетки и фон рентгенограммы. Для описания профиля использовалась функция псевдо-Фойта с поправкой на асимметричность на малых углах. Параметры функции Каглиотти (зависимость полуширины рефлекса от угла отражения) для всех фаз принимались равными.

В табл. 2 приведены массовое содержание всех идентифицированных фаз и статистические параметры уточнения на финальном этапе расчетов.

На рис. 2 для образца № 3 представлены модельные, расчетные рентгенограммы и разностные кривые. Аналогичного вида кривые были получены для всех синтезированных образцов.

Каталитические свойства

На рис. 3 представлены зависимости селективности по продуктам реакции — этилену и оксидам углерода — для синтезированных катализаторов. С ростом конверсии этана наблюдается более или менее явно выраженное уменьшение селективности по этилену и соответствующее увеличение селективности по продуктам глубокого окисления. Полученные зависимости позволяют описать процесс окислительной конверсии этана последовательно-параллельной схемой, согласно которой из этана по параллельным маршрутам образу-

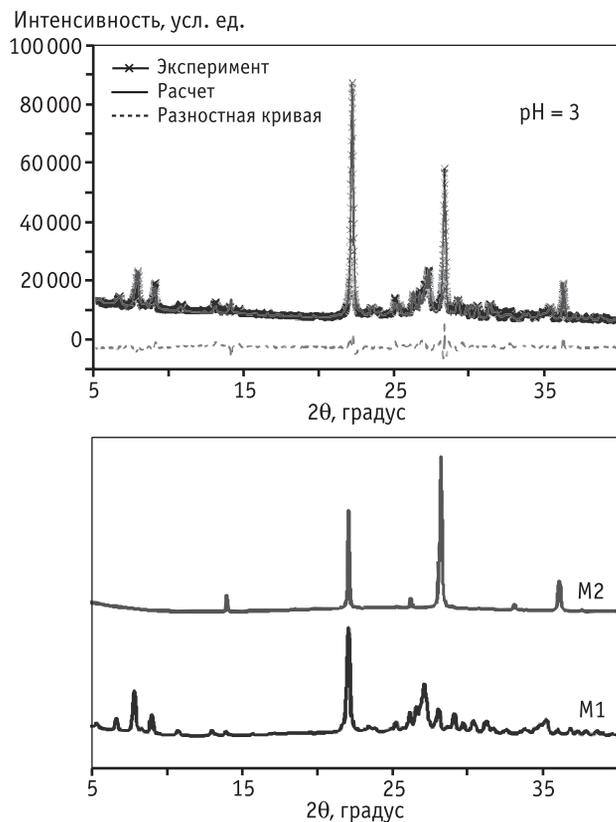


Рис. 2. Моделирование рентгенограммы Mo-V-Te-Nb-O образца № 3 методом Ритвельда. Снизу приведены расчетные рентгенограммы каждой из присутствующих в составе фаз

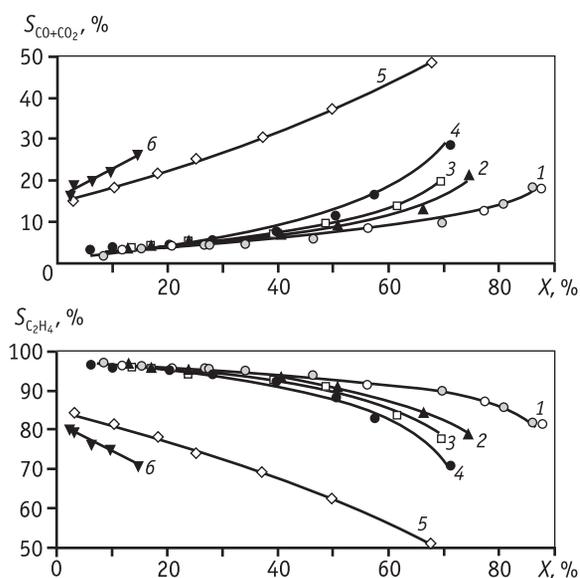


Рис. 3. Зависимости селективностей по продуктам реакции от конверсии этана: 1 – образцы № 3 и 6; 2 – образец № 4; 3 – образец № 2; 4 – образец № 1; 5 – образец № 5; 6 – образец № 7

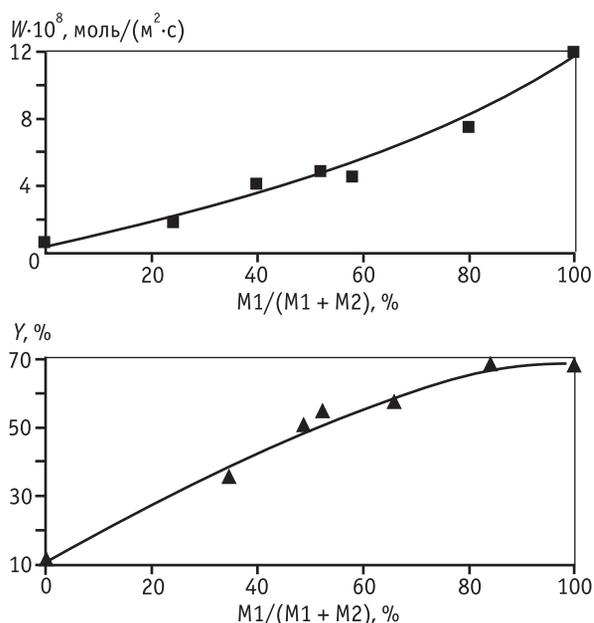


Рис. 4. Зависимости скорости реакции (W) и выхода этилена (Y) от относительного содержания фазы M1 в образцах

ются этилен и оксиды углерода. Последние образуются также при доокислении этилена по последовательному маршруту. При этом синтезированные образцы различаются долей образования продуктов глубокого окисления по параллельному и последовательному маршрутам. Так, для образцов с соотношением фаз ($M1/M2$) ≥ 1 при малых степенях превращения этана (до 25 %)

селективность по этилену высока и составляет 95–96 %, т.е. доля оксидов углерода, образующихся по параллельному пути, не превышает 5 %. В случае, когда в образцах соотношение ($M1/M2$) $\leq 0,5$, эта доля возрастает до 20 %. Аналогичным образом при уменьшении в образцах содержания фазы M1 наблюдается увеличение доли доокисления этилена, т.е. доли оксидов углерода, образующихся по последовательному маршруту.

На рис. 4 приведены зависимости выхода этилена при конверсии этана 70 %, а также скорости реакции, измеренной при конверсии этана 7 %, от относительного количества фазы M1 в образце. Для образца № 7, не содержащего фазу M1, из-за его низкой активности на рис. 3 приведены экстраполированные данные для выхода этилена.

При увеличении содержания фазы M1 от 0 до 100 % значение скорости реакции увеличивается на порядок: от 0,03 до 0,27 с^{-1} . Выход этилена возрастает примерно от 10 до 70 % при увеличении содержания фазы M1 до 80 % и далее практически не меняется.

Заключение

В реакции окислительного дегидрирования исследованы Mo-V-Te-Nb оксидные катализаторы одного химического состава, различающиеся содержанием основных кристаллических фаз M1 и M2.

Данные фазы относятся к полигонно-сетчатым структурам, в связи с чем определение количественного содержания отдельных фаз было проведено с использованием метода Ритвельда. Установлено, что вариация условий получения образцов позволяет изменять соотношение фаз M1/M2 в широких пределах.

Различия в каталитических свойствах связаны с различием фазового состава катализаторов. Наиболее эффективными являются образцы с максимальным содержанием фазы M1, что свидетельствует о том, что каталитическая активность Mo-V-Te-Nb оксидных катализаторов в окислительном дегидрировании этана определяется количеством фазы M1.

Прикладные научные исследования выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60714X0053.

Литература

1. <http://promros.ru/magazine/2012/may/neftehimiya-kapitaloyomkaya.phtml>
2. Kung H.H., Eley D.D., Pines H., Haag W.O. // Advances in Catalysis. Vol. 40. Academic Press, 1994, pp. 1.

3. Mamedov E.A., Cortes Corberan V. // Appl. Catal. A. 1995. Vol. 127. P. 1–40.
4. Cavani F., Trifiro F. // Catal. Today. 1999. Vol. 51. P. 561–580.
5. Buyevskaya O.V., Wolf D., Bearns M. // Catal. Today. 2000. Vol. 62. P. 91–99.
6. Deo G., Cherian M., Rao T.V.M. / Metal oxides: chemistry and applications / Ed. by Fierro J.L.G. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton-London-New-York. 2006. P. 491–516.
7. Lopez Nieto J.M. // Top. Catal. 2006. Vol. 41. P. 3–15
8. Cavani F., Ballarini N., Cericola A. // Catal. Today. 2007. Vol. 127. P. 113–131.
9. Gärtner C.A., van Veen A.C., Lercher J.A. // ChemCatChem. 2013. Vol. 5. P. 3196–3217.
10. Sun M., Zhang J., Putaj P., Caps V., Lefebvre F., Pelletier J., Basset J.-M. // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. P. 981–1019.
11. Pat. US 5.049.692 assigned to Mitsubishi chemical Co. / M. Hatano, A. Kayou. 1991.
12. Pat. US 5.534.650 assigned to Mitsubishi chemical Co. / Ushikubo T., Oshima, K., Ihara, T., Amatsu, H. 1995.
13. López Nieto, J.M., Botella P., Concepcion P., Dejoz A., Vázquez M.I. // Catal. Today. 2004. Vol. 91–92. P. 241–245.
14. Solsona B., Vázquez M.I., Ivars F., Dejoz A., Concepcion P., Nieto J.M.L. // J. Catal. 2007. Vol. 252. P. 271–280.
15. Ivars F., Botella P., Dejoz A., Nieto J.M.L., Concepcion P., Vázquez M.I. // Top. Catal. 2006. Vol. 38. P. 59–67.
16. Ischenko E.V., Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Bondareva V.M., Aleshina G.I., Chesalov Yu.A., Kardash T.Yu., Plyasova L.M., Dovlitova L.S., Ischenko A.V. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2010. Vol. 175. P. 479–482.
17. Ushikubo, T., Oshima K., Kayou A., Hatano M. // Spillover and Migration of Surface Species on Catalysts. 1997. Vol. 112. P. 473–480.
18. DeSanto P., Buttrey D.J., Grasselli R.K., Lugmair C.G., Volpe A.F., Toby B.H., Vogt T. // Z. Krist. 2004. Vol. 219. P. 152–165.
19. DeSanto P., Buttrey D.J., Grasselli R.K., Lugmair C.G., Volpe A.F., Toby B.H., Vogt T. // Top. Catal. 2003. Vol. 23. P. 23–38.
20. Grasselli R.K., Buttrey D.J., DeSanto P., Burrington J.D., Lugmair C.G., Volpe A.F., Weingand T. // Catal. Today. 2004. Vol. 91–92. P. 251–258.
21. Holmberg J., Grasselli R.K., Andersson A. // Appl. Catal. A: Gen. 2004. Vol. 270. P. 121–134.
22. Baca M., Aouine M., Dubois J.L., Millet J.M.M. // J. Catal. 2005. Vol. 233. P. 234–241.
23. Deniau B., Bergeret G., Jouguet B., Dubois J.L., Millet J.M.M. // Top. Catal. 2008. Vol. 50. P. 33–42.
24. Botella P., Garcia-Gonzalez E., Dejoz A., Nieto J.M.L., Vázquez M.I., Gonzalez-Calbet J. // J. Catal. 2004. Vol. 225. P. 428–438.
25. Havecker M., Wrabetz S., Krohnert J., Csepei L.-I., d'Alnoncourt R.N., Kolen'ko Yu.V., Girgsdies F., Schlogl R., Trunschke A. // J. Catal. 2012. Vol. 285. P. 48–60.
26. Ishchenko E.V., Andrushkevich T.V., Popova G.Ya., Chesalov Yu.A., Plyasova L.M., Ishchenko A.V., Kardash T.Yu., Dovlitova L.S. // Catal. Ind. 2010. Vol. 2. 291–298.
27. Ivars Solsona B., Hernandez S., Lopez Nieto J.M. // Catal. Today. 2010. Vol. 149. P. 260–266.
28. Lin M.M. // Appl. Catal. A. 2003. Vol. 250. № 2. P. 287–303.
29. Lin M.M. // Appl. Catal. A. - 2003. Vol. 250. № 2. P. 305–318.
30. Popova G.Y., Andrushkevich T.V., Aleshina G.I., Plyasov L.M., Khramov M.I. // Appl. Catal. A. 2007. Vol. 328. № 2. P. 195–200.
31. Popova G.Y., Andrushkevich T.V., Chesalov Y.A., Plyasova L.M., Dovlitova L.S., Ischenko E.V., Aleshina G.I., Khramov M.I. // Catal. Today. 2009. Vol. 144. P. 312–317.
32. Oliver J.M., Nieto J.M.L., Botella P., Mifsud A. // Appl. Catal. A. 2004. Vol. 257. P. 67–76.
33. Beato P., Blume A., Girgsdies F., Jentoft R.E., Schlogel R., Timpe O., Trunschke A., Weinberg G., Basher Q., Hamid F.A., Hamid S.B.A., Omar E., Salim L.M. // Appl. Catal. A. 2006. Vol. 307. P. 137–147.
34. Pat. US 7.319.179 assigned to Consejo Superior de Investigaciones Cientificas and Universidad Politecnica de Valencia / J.M. Lopez-Nieto, P.Botella Asuncion, M.I.V. Navarro, A.Deioz Garcia. 2008.
35. Rietveld H.M. // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2. P. 65–71.
36. Vallar S., Goreaud M. // J. Solid State Chem. 1997. Vol. 129. P. 303–307.
37. Toby B.H. // J. Appl. Cryst. 2001. Vol. 34. P. 210–221.
38. ICDD PDF-2 58-788
39. ICDD PDF-2 31-0874