

УДК 547.212: 547.313.2:66.094.258.094.3

## ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭТАНА С УЧАСТИЕМ РЕШЕТОЧНОГО КИСЛОРОДА ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

© 2015 г. С. Н. Хаджиев, Н. Я. Усачев<sup>1</sup>, И. М. Герзелиев, В. П. Калинин<sup>1</sup>, В. В. Харламов<sup>1</sup>, Е. П. Беланова<sup>1</sup>, А. В. Казаков<sup>1</sup>, С. А. Канаев<sup>1</sup>, Т. С. Старостина<sup>1</sup>

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

<sup>1</sup>*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

*E-mail: ny@ioc.ac.ru, gerzeliev@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 29.06.2015 г.

Синтезирована большая серия (более 60 образцов) оксидных систем, содержащих оксиды Mo, V, Ti, Zr, Fe, Ni, Co, La, Ce, Al, Si, Sb, Bi, Nb, Sn, Pb. Найдено, что использование Al(OH)<sub>3</sub> (вместо Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) позволяет получать модифицированную Mo-систему, на которой селективность дегидрирования этана в этилен составляет 93–95% при конверсии C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> до 40%. Полученные результаты открывают возможность целенаправленного и технологически удобного изготовления формованных систем, содержащих активный решеточный кислород, который способен вести окислительное дегидрирование этана в этилен.

**Ключевые слова:** этан, этилен, окислительное дегидрирование.

**DOI:** 10.7868/S0028242115060118

Новые химические и технологические возможности открывает использование переносчиков активного решеточного кислорода в глубоком и парциальном окислении углеродсодержащих материалов различного происхождения. Восстановленные системы регенерируются кислородом воздуха, что дает важные преимущества (снижение энергозатрат, использование в качестве окислителя воздуха, исключение образования взрывоопасных смесей и др.). Циклическое окисление весьма актуально для углеродной энергетики, поскольку позволяет решать экологические проблемы, связанные со снижением выбросов диоксида углерода. Так, при сжигании углеводородов с участием решеточного кислорода оксидов металлов образуются только CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, что существенно упрощает технологию улавливания CO<sub>2</sub> [1].

При парциальном окислении углеводородов, например, в синтез-газ, образующиеся продукты, имеют высокую концентрацию, т.к. исключено их разбавление азотом [2–6]. Аналогичные преимущества характерны и для реакции окислительного дегидрирования низших алканов в алкены с участием решеточного кислорода. К настоящему времени предложены разнообразие системы, способные вести селективное дегидрирование углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>. Это позволяет снимать термодинамические ограничения и избегать образования трудно отделяемых побочных продуктов в условиях пиролиза алканов.

К наиболее часто используемым смешанным оксидам относятся системы, содержащие элементы Mo, V, Te, Nb, Sn, Ti, которые часто наносят на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7–11]. Авторы [8, 12], проводившие синтез катализаторов типа Mo–V–Te–Nb–O, отмечают необходимость строгого соблюдения ряда условий этой процедуры, трудоемкость которой обусловлена также стадией гидротермального синтеза для формирования высоко кристаллической фазы определенного состава и строения.

Следует подчеркнуть, что системы, используемые в качестве переносчиков кислорода, проявляют свойства катализаторов и в присутствии газофазного кислорода; при этом реализуется механизм Марса и ван Кревелена. Однако в этом случае наличие O<sub>2</sub> в газовой фазе приводит к глубокому окислению реакционноспособных олефинов, что было показано на примере катализатора 20 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7].

В связи с важностью решения проблемы окислительного дегидрирования низших алканов с участием решеточного кислорода во многих научных центрах продолжают интенсивные исследования, направленные на оптимизацию, как состава, так и способа приготовления оксидных систем. Цель настоящей работы – изучение характера превращения этана на композициях различной химической природы, которые были синтезированы методом смешения исходных компонентов в определенных пропорциях с последующей тер-

мообработкой в атмосфере воздуха при 600°C в течение 2 ч.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Каталитическая установка, условия проведения опытов и анализ продуктов реакции.** Импульсная установка для изучения окислительного превращения этана и регенерации катализатора была смонтирована на основе хроматографа ЛХМ-8МД. В газовую линию включены: 6-ходовой кран с петлей объемом 0.85 мл и реактор (кварцевая трубка 0.6 см × 35 см). Обогрев реактора осуществляли электропечью, температуру которой регулировали прибором ТРМ-10 (измеритель-регулятор класса 0.5 производства фирмы ОВЕН). Температуру опытов варьировали в пределах 450–600°C; навеска катализатора 500 мг. Газовая схема предусматривала прохождение импульса газа вначале через сравнительное плечо катарометра, а затем через реактор. Продукты реакции анализировали на колонке (0.2 см × 20 см), заполненной полисорбом, при комнатной температуре; скорость газа-носителя (He) 20 мл/мин. Компьютерная обработка сигналов катарометра по площади пиков компонентов реакци-

онной смеси (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Регистрация пика этана, прошедшего через сравнительное плечо катарометра, позволяла определить долю углерода, остающегося на поверхности катализатора.

Расчет мольных долей компонентов, конверсии C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и селективности образования продуктов реакции проводили по следующим формулам:

$$S_{C_2H_6} \frac{K_{C_2H_6}}{M_{C_2H_6}} = V_{\text{моль}C_2H_6}, \quad S_{CO} \frac{K_{CO}}{M_{CO}} = V_{\text{моль}CO},$$

$$S_{CH_4} \frac{K_{CH_4}}{M_{CH_4}} = V_{\text{моль}CH_4}, \quad S_{CO_2} \frac{K_{CO_2}}{M_{CO_2}} = V_{\text{моль}CO_2},$$

$$S_{C_2H_4} \frac{K_{C_2H_4}}{M_{C_2H_4}} = V_{\text{моль}C_2H_4},$$

где  $S_i$  – площадь пика  $i$ -го компонента,  $K_i$  – весовой поправочный коэффициент  $i$ -го компонента,  $M_i$  – молекулярная масса  $i$ -го компонента,  $V_{\text{моль},i}$  – мольное содержание  $i$ -го компонента в смеси.

Расчет конверсии C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:

$$\text{Конв.} C_2H_6 = \frac{[V_{\text{моль}C_2H_4} + 0.5(V_{\text{моль}CO} + V_{\text{моль}CH_4} + V_{\text{моль}CO_2})]}{[V_{\text{моль}C_2H_4} + 0.5(V_{\text{моль}CO} + V_{\text{моль}CH_4} + V_{\text{моль}CO_2})] + V_{\text{моль}C_2H_6}} \times 100\%.$$

Расчет селективности по продуктам:

$$C_2H_4 = \frac{V_{\text{моль}C_2H_4}}{[V_{\text{моль}C_2H_4} + 0.5(V_{\text{моль}CO} + V_{\text{моль}CH_4} + V_{\text{моль}CO_2})]} \times 100\%,$$

$$CO = \frac{0.5V_{\text{моль}CO}}{[V_{\text{моль}C_2H_4} + 0.5(V_{\text{моль}CO} + V_{\text{моль}CH_4} + V_{\text{моль}CO_2})]} \times 100\%,$$

$$CH_4 = \frac{0.5V_{\text{моль}CH_4}}{[V_{\text{моль}C_2H_4} + 0.5(V_{\text{моль}CO} + V_{\text{моль}CH_4} + V_{\text{моль}CO_2})]} \times 100\%,$$

$$CO_2 = \frac{0.5V_{\text{моль}CO_2}}{[V_{\text{моль}C_2H_4} + 0.5(V_{\text{моль}CO} + V_{\text{моль}CH_4} + V_{\text{моль}CO_2})]} \times 100\%.$$

Расчет показал, что в зависимости от условий опытов (температура, число импульсов этана) на катализаторе накапливается 1–5 мас. % углеродистых отложений от массы пропущенного этана.

**Приготовление катализаторов.** В качестве исходных соединений были использованы ацетилацетонат V(IV), гептамолибдат NH<sub>4</sub>, нитраты Fe, Ni, Co La и Ce, а также Al(OH)<sub>3</sub> и оксиды Al, Si, V, Sb, Bi, Nb, Sn и Pb. Их смеси в определенных пропорциях растирали в фарфоровой ступке и подвергали тер-

мообработке в атмосфере воздуха при 600°C в течение 2 ч.

**Каталитическое тестирование оксидных систем.** При контакте пяти импульсов этана с 5%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 550°C (табл. 1) наблюдается снижение конверсии субстрата с 40 до 12%, что сопровождается увеличением селективности по этилену от 36 до 90%. Среди оксидов углерода преобладает CO, доля которого в 1-м импульсе приближается к 40%. Такое поведение 5%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно объяснить ослаб-

Таблица 1. Превращения этана на оксидных системах, содержащих оксид ванадия

Катализатор	T, °C	Конверсия этана, %	Селективность, %			
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	40.6	36.5	0	37.4	26.1
		23.5	72.7	0	17.4	9.9
		18.8	81.5	0	12.3	6.2
		11.8	91.4	0	8.6	0
		11.8	91.1	0	8.9	0
5%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	2.8	70.0	0	3.1	26.9
	550	5.4	56.8	0	2.1	41.1
	600	16.7	31.4	0	31.3	37.3
5%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	0.4	31.4	0	0.1	68.5
	550	0.4	83.8	0	0.1	16.1
5%Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	0.08	85.5	0	0	14.5
	550	0.7	62.6	0	0	37.4

лением связи решеточного кислорода с V по мере его вступления в реакцию с этаном. Добавки к V-системе оксидов переходных элементов (Cr, Fe, Co) подавляют конверсию этана в этилен, очевидно, из-за более интенсивного образования оксидов углерода. Нельзя исключить также сильное взаимодействие оксидов переходных металлов, что вызывает заметное изменение состояния решеточного кислорода.

В соответствии с литературными данными Mo-системы на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляют высокую активность и селективность в окислительном дегидрировании этана в этилен. Данные, приведенные в табл. 2 демонстрируют, что в 1-ом импульсе этана при 550°C выход этилена превышает 40% с образованием ~11% побочных продуктов (CO<sub>x</sub>). Однако во 2-ом импульсе конверсия этана снижается на ~13% при сохранении высокой селективности по C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Здесь, по-видимому, сказывается уменьшение содержания активного кислорода. Модифицирование 5%MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который получен с использованием Al(OH)<sub>3</sub>, вызывает заметную стабилизацию селективности образования этилена (на уровне 91–95%) при достаточно высокой конверсии этана (37.5–29%) в трех импульсах этана при 600°C.

Введение в 5%MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксида ванадия существенно снижает как конверсию этана, так селективность образования этилена (табл. 2). Не исключено, что взаимодействие оксидов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и MoO<sub>3</sub> увеличивает подвижность решеточного кислорода в смешанном оксиде, вследствие чего усиливается протекание глубокого окисления углеводородов. Кроме того, следует учитывать и возможность конкурентного взаимодействия этих оксидов с поверхностью носителя, что препятствует формированию активных центров оптимального состава.

Приготовление системы 5%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 5%MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавлением HNO<sub>3</sub> дает положительный эффект на дегидрирование этана (табл. 2). Так, выход этилена при 600°C достигает почти 30%, в то время как на образце, приготовленном без добавления HNO<sub>3</sub>, выход этилена на порядок меньше. Вероятно, под действием кислоты происходит более равномерное распределение компонентов катализатора. При варьировании соотношений V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и MoO<sub>3</sub> наблюдается сложное изменение конверсии этана, а также селективности образования этилена и оксидов углерода. Добавки к 5%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 5%MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксидов различных элементов (Ti, Zr, La, Ce, Sb, Bi, Nb) оказывают разное влияние на свойства модифицированных систем. Так, при сопоставлении данных, полученных для 5%TiO<sub>2</sub> + 5%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 5%MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 5%ZrO<sub>2</sub> + 5%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 5%MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, можно отметить, что TiO<sub>2</sub>-содержащий образец проявляет более высокую активность в глубоком окислении этана, в то время как ZrO<sub>2</sub>-система превосходит по селективности образования этилена образец с TiO<sub>2</sub> за счет меньшего содержания CO в продуктах реакции.

Добавки оксидов La и Ce по своему действию практически не отличаются, хотя можно было бы ожидать, что в случае Ce-образца глубокое окисление должно проявляться в большей степени. Среди группы систем, содержащих Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, выделяется Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-образец, которого наименее активен в окислении этана; однако, для всех этих систем селективность по этилену близка и лежит в пределах 60–80%, что соответствует образцу 5%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 5%MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленному с добавлением HNO<sub>3</sub> (табл. 2).

**Таблица 2.** Превращения этана на Мо-системах, модифицированных оксидами различных элементов

Катализатор	T, °C	Конверсия этана, %	Селективность, %			
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
5%MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (из Al(OH) <sub>3</sub> )	550	42.8	88.7	0	6.30	5.0
		29.4	90.1	0	6.40	3.5
Модифицированный 5%MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (из Al(OH) <sub>3</sub> )	500	7.2	90.9	0	7.3	1.8
		6.2	90.4	0	7.2	2.4
		6.3	88.8	0	8.5	2.7
	550	19.6	94.0	0	5.0	1.0
		18.0	94.8	0	4.2	1.0
		17.9	94.9	0	4.3	0.8
	600	37.5	94.8	0.01	2.6	2.59
		31.7	94.0	0.1	2.8	3.1
29.1		92.7	1.0	2.9	3.4	
5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 5%MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	8.5	31.9	0	33.3	34.8
	550	18.6	15.9	0	40.0	44.1
	600	36.0	8.2	0	33.4	58.4
5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 5%MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (с добавлением HNO <sub>3</sub> )	500	11.0	81.0	0	17.8	1.2
	550	23.2	74.1	0	21.7	4.2
	600	45.0	63.5	0	28.9	7.6
10%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 2.5%MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	56.5	24.9	0	57.0	18.1
	550	67.3	24.5	0	43.3	32.2
	600	67.1	27.2	0	30.1	42.7
10%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 5%MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	54.1	21.6	0	57.0	21.4
	550	69.3	24.2	0	47.0	28.8
	600	73.6	35.9	0	30.0	34.1
2.5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 2.5%MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	5.2	70.8	0.5	25.3	3.4
	550	12.9	68.6	0	26.3	5.1
	600	32.0	56.8	0	35.6	7.6
5%TiO <sub>2</sub> + 5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 5%MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	15.7	77.9	0	20.3	1.8
	550	31.6	69.9	0	24.5	5.6
	600	47.3	69.7	0	22.4	7.9
5%ZrO <sub>2</sub> + 5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 5%MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	6.7	88.6	1.2	10.2	0
	550	15.9	86.5	0	12.2	1.3
	600	34.9	76.6	0	19.0	4.4
5%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 5%MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	7.5	89.4	0	10.6	0
	550	17.5	83.3	0	14.7	2.0
	600	35.9	77.0	0	18.4	4.6
5%CeO <sub>2</sub> + 5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 5%MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	7.3	85.0	0.9	13.8	0.3
	550	17.2	79.2	0	3.7	17.1
	600	35.9	71.7	0	21.7	6.6
5%Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 5%MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	13.6	75.0	0.1	22.2	2.7
	550	25.5	64.6	0	29.1	6.3
	600	40.5	67.7	0	23.8	8.5
5%Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 5%MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	0.7	43.4	7.7	45.3	3.6
	550	1.6	73.3	4.0	22.7	0
	600	7.1	79.1	0.3	16.2	4.4
5%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 5%MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	11.0	81.0	0	17.8	1.2
	550	23.2	74.1	0	21.7	4.2
	600	45.0	63.5	0	28.9	7.6

При испытании образца  $10\%(\text{SiO}_2 + 2\text{MoO}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$  с высоким содержанием оксида кремния было выявлено, что наличие в Mo-системе значительных количеств  $\text{SiO}_2$  резко подавляет ее окисляющую способность, снижая конверсию этана до 4.5% даже при  $600^\circ\text{C}$ , хотя селективность по этилену составляла 90–100%. Возможно, взаимодействие  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  препятствует образованию активных центров с участием  $\text{MoO}_3$ .

Модифицирование Pd и Re системы  $5\%\text{V}_2\text{O}_5 + 5\%\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  в значительной степени повышает ее активность в глубоком окислении этана, что проявляется уже при  $450^\circ\text{C}$ . В первых импульсах этана продукты неселективного окисления представлены более чем на 80% диоксидом углерода. В дальнейшем начинает преобладать CO. Наибольшая селективность по этилену при  $550^\circ\text{C}$  составляет ~14% при 24%-ной конверсии этана.

В последнее время разрабатывается новый класс катализаторов для двухстадийного получения этилена из этана [13]. Оптимальные системы содержат  $\text{Pt}_{0.02}\text{Sn}_{0.03}\text{Mg}_{0.06}$ , которые нанесены на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Они проявляют высокую стабильность при проведении окислительно-восстановительных циклов в жестких условиях ( $600^\circ\text{C}$ ). Селективность образования этилена приближается к 100% при конверсии этана около 4%. Синтез биметаллических PtSn-систем представляет собой довольно сложную процедуру и включает, в частности, последовательную пропитку [14], зольгель метод [15], контролируемые поверхностные реакции с использованием тетраэтилола [13].

Нами были предприняты попытки синтеза оловосодержащих систем следующего состава:  $5\%\text{Sn} + \text{WO}_3$ ,  $3\text{SnO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + 24\text{WO}_3$ ,  $0.1\%\text{Ni} + 5\%\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $0.1\%\text{Co} + 5\%\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $0.1\%\text{Pd} + 10\%\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Природа вводимого в эти системы переходного металла оказывала существенное влияние на характер превращения этана. При  $500^\circ\text{C}$  образец  $5\%\text{Sn} + \text{WO}_3$  был практически не активен. С повышением температуры до  $600^\circ\text{C}$  конверсия этана несколько повышалась (до 4%), а селективность по этилену достигала почти 94%. Присутствие  $\text{P}_2\text{O}_5$  в системе  $3\text{SnO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + 24\text{WO}_3$  резко снижало образование этилена, вероятно, из-за наличия кислотных центров в этом образце. Введение в  $5\%\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  Ni, Co и Pd в количестве 0.1 мас. % оказывало различное влияние на их свойства. Так, под действием Ni в значительной степени возрастало глубокое окисление этана, что сопровождалось интенсивным метанообразованием. Аналогичный эффект оказывала и добавка палладия. Об-

разец  $0.1\%\text{Co} + 5\%\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  по своим свойствам занимал промежуточное положение. Дополнительное введение в Sn-системы 5% оксида свинца оказывает дезактивирующее действие на их окислительные свойства. Литературные данные и полученные нами результаты позволяют считать, что существует возможность мало стадийного приготовления эффективных оловосодержащих систем.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.607.21.0054, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60714X0054).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adanez J., Abad A., Garcia-Labiano F., Gayan P., de Diego L.F. // *Progr. Energy and Combustion Sci.* 2012. V. 38. P. 215.
2. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Беланова Е.П., Старостина Т.С., Круковский И.М. // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2008. Т. LII. № 4. С. 22.
3. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Казаков А.В. // *Газохимия*. 2009. № 6. С. 68.
4. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Казаков, А.В. Беланова Е.П. // *Молекулярные технологии*. 2010. Т. 4–1. С. 27. <http://www.niira.ru/journal/articles/4.1-3.pdf>.
5. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Беланова Е.П., Казаков А.В. // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 2. С. 107. [*Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. № 2. P. 96].
6. Герзелиев И.М., Усачев Н.Я., Попов А.Ю., Хаджиев С.Н. // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 6. С. 420. [*Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. № 6. P. 411].
7. Heracleous E., Lemonidou A. // *Appl. Catal.A*: 2004. V. 269. P. 123.
8. Финашина Е.Д., Кучеров А.В., Кустов Л.М. // *Журн. физ. химии*. 2013. Т. 87. № 12. С. 2016.
9. Al-Ghamdi S., Volpe M., Hossain M.M., de Lasa H. // *Appl. Catal. A*: 2013. V. P. 120.
10. Bakare I.A., Mohamed S.A., Al-Ghamdi S., Razzak S.A., Hossain M.M., Lasa H.I. // *Chem. Eng. J.* 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.114>.
11. Герзелиев И.М., Гольмалев А.М., Попов А.Ю., Хаджиев С.Н. // *Нефтехимия* 2015. Т. 55. № 2. С. 154. [*Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. № 2. P. 146].
12. López Nieto J. M., Botella P., Vázquez M. I. and Dejoz A. // *Chem. Commun.* 2002. P. 1906.
13. de Graaf E. A., Rothenberg G., Kooyman P. J., Andreini A., Blich A. // *Appl. Catal. A*. 2005. V. 278. P. 187.
14. Larson V., Henrikson N., Anderson B. // *Appl. Catal. A*. 1998. V. 166. P. 9.
15. Gomez R., Bertin V., Lopez T., Schifter I., Ferrat G. // *J. Mol. Catal. A*. 1996. V. 109. P. 55.