

УДК 544.47,546.74,546.77,546.78

НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМ- И НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНСУЛЬФИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ В ПОРАХ ПОЛИМЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

© 2019 г. Р. А. Батрышин¹, Д. А. Макеева¹, Л. А. Куликов¹, Ю. С. Кардашева¹,
А. Л. Максимов^{1,2}, Э. А. Караханов^{1, *}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119071 Россия

*E-mail: kar@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 26.11.2018 г.

После доработки 03.02.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Синтезированы полимерные пористые ароматические материалы на основе молекул тетрафенилметана, объединенных метиленовыми группами. Пропиткой данных материалов тиосолями никеля-вольфрама и никеля-молибдена получены катализаторы гидрирования бициклических ароматических углеводородов (УВ) дизельной фракции. Формирование наночастиц активной сульфидной фазы происходит в порах носителей в ходе реакции; при этом предполагается, что после формирования наночастиц материал носителя будет подвергаться частичной деструкции с перестройкой мезопористой структуры в макропористую, обеспечивающую наилучшую диффузию субстратов к поверхности сульфидных наночастиц. Синтезированные катализаторы были испытаны в гидрировании нафталина и его производных при давлении водорода 5 МПа и температуре 380°C.

Ключевые слова: наночастицы, катализ, мезопористые материалы, гидрирование

DOI: 10.1134/S0028242119070062

Постоянное ужесточение экологических норм в отношении моторных топлив делает задачу уменьшения в них содержания ароматических соединений особенно актуальной для нефтеперерабатывающей промышленности. Так, для дизельного топлива предельное содержание ароматических соединений не может превышать 8%, а серы – 10 мг/кг. Основной способ улучшения характеристик топлива заключается в проведении процесса его гидрооблагораживания, в ходе которого компоненты топлива подвергаются процессам гидродеароматизации, гидродесульфуризации, изомеризации и каталитического крекинга [1, 2]. В качестве катализаторов данных процессов наибольшее распространение получили катализаторы на основе сульфидов переходных металлов – никеля, кобальта, молибдена и вольфрама [3–8]. В отличие от катализаторов на основе металлов платиновой группы, данные сульфидные катализаторы сохраняют высокую активность в среде с высоким содержанием серы и азота.

Как известно, свойства катализаторов во многом зависят от свойств материала-носителя и особенностей его взаимодействия с активной фазой

[9–11]. В большинстве случаев носителями в катализаторах на основе сульфидов металлов служат неорганические оксидные материалы – оксиды кремния и алюминия, алюмосиликаты, цеолиты. Однако, в этом случае возможно образование ковалентных связей между материалом носителя и активной фазой, что ведет к снижению активности катализатора [12]. Возможное решение – получение катализаторов на основе углеродных носителей. Помимо отсутствия ковалентного связывания активной фазы с носителем, углеродные материалы обладают дополнительным преимуществом: в ходе формирования частиц сульфидной фазы углерод частично встраивается в них, стабилизируя получаемые частицы и тем самым повышая их дисперсность [13, 14].

Ранее нами было показано [15–18], что пористые ароматические каркасы (porous aromatic framework, сокр. PAF) – полимерные углеродные материалы, состоящие из соединений друг с другом арил-арильными связями фрагментов молекул ароматических соединений – могут быть успешно использованы для получения *in situ* сульфидных катализаторов. Получаемые в порах

носителей частицы сульфидов металлов были активны в гидроконверсии широкого спектра ароматических субстратов и фракций нефти. Однако, катализаторы обладали также и рядом недостатков, в частности — высокая стоимость ароматических каркасов и ограничения в диффузии стерически затрудненных субстратов к поверхности частиц активной фазы.

В настоящей работе рассматривается синтез катализаторов на основе мезопористых полимерных ароматических каркасов, синтезированных путем взаимодействия тетрафенилметана с диметоксиметаном по реакции Фриделя–Крафтса. В полученном полимерном носителе остатки молекул тетрафенилметана связаны друг с другом метиленовыми мостиками, поэтому после формирования наночастиц сульфидов в порах носителя структура последнего может подвергаться

частичной деструкции, образуя макропористые каналы для более легкой диффузии субстратов к поверхности сульфидных наночастиц. Активность полученных Ni–W- и Ni–Mo-катализаторов изучали в реакциях гидрирования бициклических ароматических соединений — нафталина, 1- и 2-метилнафталинов — при температуре 380°C и давлении 5 МПа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мезопористого полимерного ароматического материала PAF-FC-1 (сокр. от porous aromatic framework — Friedel–Crafts) проводили путем сшивки фрагментов молекул тетрафенилметана с помощью диметоксиметана по модифицированной методике, приведенной в работах [19, 20] (схема 1):

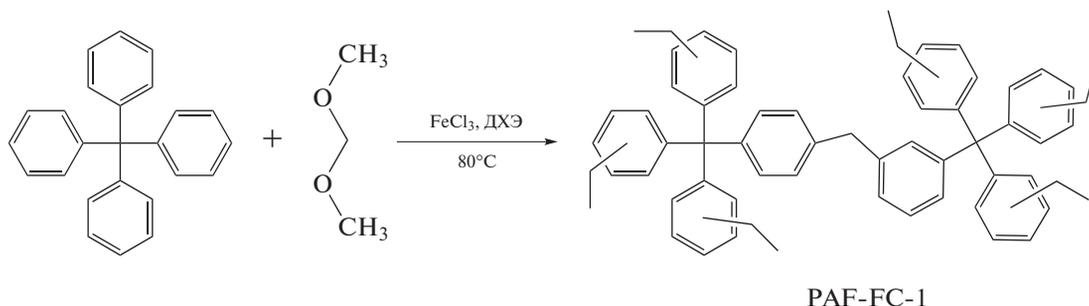


Схема 1. Синтез мезопористого полимерного ароматического материала PAF-FC-1.

Катализатором процесса служил безводный хлорид железа. В одногорлой колбе вместимостью 100 мл, снабженной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, готовили суспензию хлорида железа (9.6 г, 60 ммоль) в дихлорэтане (ДХЭ, 60 мл). После перемешивания суспензии в течение 10 мин к ней при перемешивании добавили тетрафенилметан (6.4 г, 20 ммоль), далее — аккуратно добавили диметоксиметан (20 мл, 494 ммоль) и помещали колбу в водяную баню. Реакцию вели в течение 5 ч при температуре 45°C, далее в течение следующих 12–19 ч при температуре 80°C. Контроль температуры осуществляли с помощью термопары, подключенной к магнитной мешалке. По завершении реакции в колбу был добавлен этанол; осадок PAF-FC-1 отфильтрован и промыт этанолом, 2 М этанольным раствором соляной кислоты, водой и тетрагидрофураном. Далее осадок был высушен при пониженном давлении при 90°C. Полученный продукт представлял собой порошок коричнево-оранжевого цвета массой 13.1 г. Материал был охарактеризован методами ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и твердотельной ЯМР-спектроскопии с переносом поляризации на ядрах ^{13}C .

Тиосоли никеля-молибдена и никеля-вольфрама состава $[\text{N}(\text{n-Bu})_4]_2[\text{Ni}(\text{MeS}_4)_2]$ (Me = Mo, W) были синтезированы по методике, приведенной в работе [17]. Нанесение тиосолей на носитель производили путем пропитки последнего раствором тиосоли в тетрагидрофуране и удалении растворителя при пониженном давлении. Типичная методика включает растворение в круглодонной колбе вместимостью 250 мл тиосоли (400 мг) в тетрагидрофуране (100 мл) и последующее добавление порошка PAF-FC-1 (400 мг). Полученную суспензию перемешивали в течение 24 ч, после чего удаляли растворитель на роторном испарителе. Массовые доли молибдена и вольфрама в полученных материалах PAF-FC-1-NiMoS и PAF-FC-1-NiWS составляют 15%.

Приборы и методы

ИК-спектроскопия. ИК-спектры регистрировали в диапазоне $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ на приборе Nicolet “IR-2000” (Thermo Scientific) с использованием метода многократного нарушения полного внутреннего отражения при помощи приставки Multi-reflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45°

для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм.

Низкотемпературная адсорбция–десорбция азота. Регистрацию изотерм адсорбции/десорбции азота проводили при температуре 77 К с помощью прибора Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics). Перед измерениями образцы подвергались дегазации при температуре 110°C в течение 6 ч. Расчет площади поверхности проводили с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера (ВЕТ) на основе данных адсорбции в диапазоне относительных давлений (P/P_0) 0.05–0.2. Объем пор и распределение пор по размерам были определены исходя из адсорбционной ветви изотерм с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда (ВН). Суммарный объем пор был определен исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении $P/P_0 = 0.995$.

Твердотельная ЯМР-спектроскопия. Анализ методом твердотельной ЯМР-спектроскопии с применением метода вращения под магическим углом (Magic Angle Spinning, MAS) при частоте вращения 10 кГц проводили на приборе Varian NMR Systems. Регистрацию спектров на ядрах ^{13}C проводили с использованием метода переносом поляризации (Cross Polarization, CP) в импульсном режиме при рабочей частоте 125 МГц.

Газо-жидкостная хроматография. Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе КристаллЛюкс 4000m, оснащенным пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и хроматографической колонкой Petrocol DH (низкая полярность, нанесенная фаза – полидиметилсилоксан, длина 100 м, внутренний диаметр колонки 0.25 мм, толщина нанесенного слоя – 0.50 мкм). Запись и анализ хроматограмм проводили на компьютере с использованием программы NetChrom v. 2.1 для Windows. Газ-носитель – гелий (давление 150 кПа, расход 50 мл/мин). Расходы водорода и воздуха для поддержания пламени ПИД 60 и 500 мл/мин соответственно. Температура детектора – 250°C, испарителя – 300°C. Температурная программа: 100°C (20 мин) – 20°C/мин – 200°C (60 мин).

Проведение каталитических экспериментов

В стальной автоклав, снабженный магнитной мешалкой, помещали 50 мг катализатора, 50 мг серы, 2 мл 0.314 М раствора субстрата в гексадекане. Автоклав герметизировали, наполняли водородом до давления 5 МПа и помещали в печь. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании при 380°C в течение 5 ч, контроль температуры осуществляли с помощью термомпары. После охлаждения автоклава последний разгерметизировали, продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известный способ синтеза пористых ароматических каркасов на основе тетрафенилметана основан на Pd-катализируемой реакции бромированного тетрафенилметана с ароматическими борными кислотами [21–24]. В этом случае материал приобретает жесткую, стабильную упорядоченную структуру из непосредственно связанных друг с другом фрагментов ароматических молекул. Однако, данный метод требует участия дорогостоящих реагентов, таких как соединения палладия и ароматические борные кислоты. Используемый в настоящей работе метод синтеза ароматического полимера основан на применении значительно более дешевых, коммерчески доступных реагентов – диметоксиметана и хлорида железа. Кроме того, данный метод позволяет проводить синтез PAF из гораздо большего круга молекул-мономеров, а также их комбинаций. Необходимое требование к мономерам для формирования развитой пористой структуры полимерного материала – разветвленное строение с наличием нескольких ароматических колец в разных плоскостях, активных в реакции Фриделя–Крафтса, таких как тетрафенилметан, трифенил-амин, трифенилбензол, трифенилфосфин, а также их производные [19, 25–27].

Полученный материал PAF-FC-1 был изучен методами ИК- и ЯМР-спектроскопии (рис. 1). В ИК-спектре материала наблюдаются характерные для пористых ароматических носителей полосы поглощения с максимумами от 500 до 1700 cm^{-1} и от 2800 до 3200 cm^{-1} . Условно их можно разделить на несколько групп: 1) полосы поглощения в районе 600–770 cm^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям связей С–Н; 2) полосы поглощения, характерные для колебаний связей в бензольном кольце в районе 690–715 cm^{-1} ; 3) валентные колебания С–С-связей с максимумом полосы поглощения 1504 cm^{-1} для моно-замещенных в пара-положение фенильных фрагментов и максимумом в 1602 cm^{-1} для ди-замещенных. Кроме вышеописанных сигналов в спектре материала PAF-FC-1 присутствуют полосы поглощения с максимумами при 1679, 1411 и 1296 cm^{-1} , а также широкая полоса поглощения в районе 2800–3000 cm^{-1} , характерная для CH_2 -групп.

Спектр ЯМР на ядрах ^{13}C с переносом поляризации синтезированного материала PAF-FC-1 представлен на рис. 1б. Присутствует малоинтенсивный сигнал с максимумом при 66 м.д., соответствующий атому углерода в узловых позициях структуры, а также ряд сигналов в области 110–160 м.д., характерных для атомов углерода ароматических фрагментов. Также наблюдается присутствие сигнала при 42 м.д., подтверждающего наличие CH_2 -групп в структуре полученно-

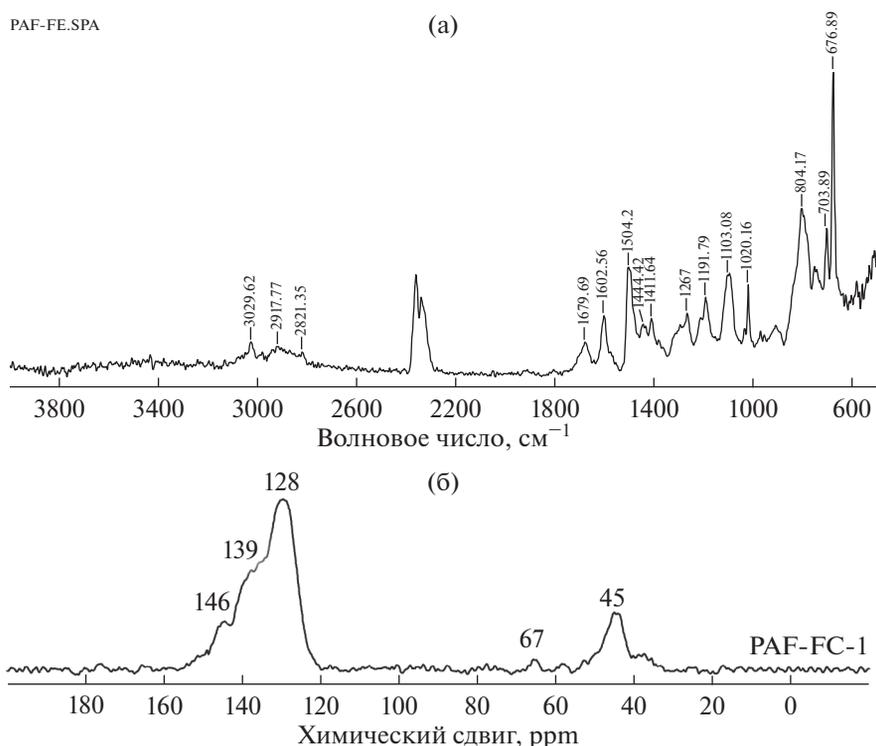


Рис. 1. ИК- (а) и ¹³С ЯМР (б)-спектры материала PAF-FC-1.

го материала. Можно заключить, что спектр материала PAF-FC-1 практически идентичен спектрам пористых ароматических каркасов, синтезированных с помощью реакции Сузуки, за исключением наличия сигналов от CH₂-групп [21, 28, 29].

Текстурные характеристики синтезированного носителя PAF-FC-1 были исследованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рис. 2). В области низких давлений ($P/P_0 = 0-0.05$) наблюдается резкое поглощение азота, что свидетельствует о развитой поверхности материала. Рассчитанное по модели ВЕТ значение удельной площади поверхности, равное 768 м²/г, немногим больше стандартных величин для пористых ароматических носителей. Также в области давлений $P/P_0 = 0.45-0.50$ присутствует гистерезис между кривыми адсорбции и десорбции, что характерно для мезопористых материалов. Оценочное значение среднего размера пор в материале согласно модели ВЖН составляет около 4.5 нм. Однако, авторы работы [19], используя для оценки среднего размера пор метод нелокальной теории функционала плотности (Nonlocal density functional theory, NL-DFT), получили бимодальное распределение пор с максимумами при 0.8 и 2 нм. Авторы другой работы [27], используя в качестве мономера тетрафенилсилан, также получили бимодальное распределение пор по размерам с максимумами в 1.69 и 3.8 нм. Таким образом, метод NLDFТ лучше подходит для описания

пористости структур пористых ароматических полимеров. Результаты, полученные с использованием различных моделей, однако, при этом не противоречат друг другу: модель ВЖН служит для оценки среднего размера пор и учитывает наличие пор с большим размером, что увеличивает средний размер пор.

При нанесении тиосолей металлов на материал носителя цвет полученных материалов изменился на темно-зеленый в случае молибденового катализатора PAF-FC-1-NiMoS и темно-оранжевый в случае вольфрамового катализатора PAF-FC-1-NiWS. Аналогичные результаты были получены и в случае PAF, синтезированных с помощью реакции Сузуки [16]. Сравнение каталитической активности новых материалов с ранее исследованными катализаторами было проведено на гидропревращении модельных субстратов – нафталина, 1- и 2-метилнафталинов.

Для более полного понимания происходящих в ходе реакции процессов был проведен холостой эксперимент с никель-молибденовым катализатором в отсутствие субстрата. Помимо основных продуктов крекинга гексадекана в реакционной смеси обнаружены бензол, толуол, смеськсиолов и не идентифицированный компонент с высокой температурой кипения, предположительно, 2-метилбифенил. Данные углеводороды образуются в ходе деструкции углеродного каркаса полимерного носителя (схема 2):

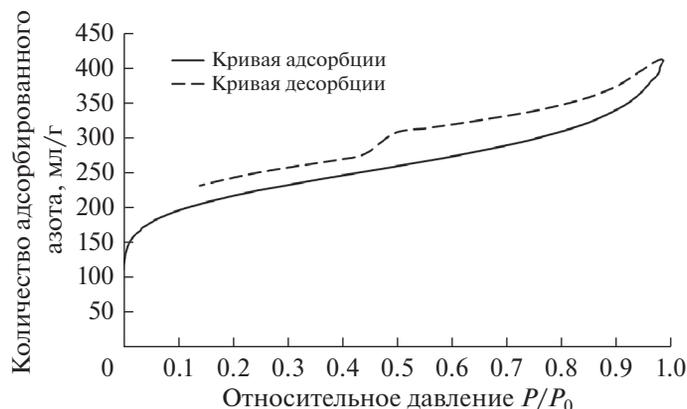


Рис. 2. Изотерма адсорбции–десорбции материала PAF-FC-1.

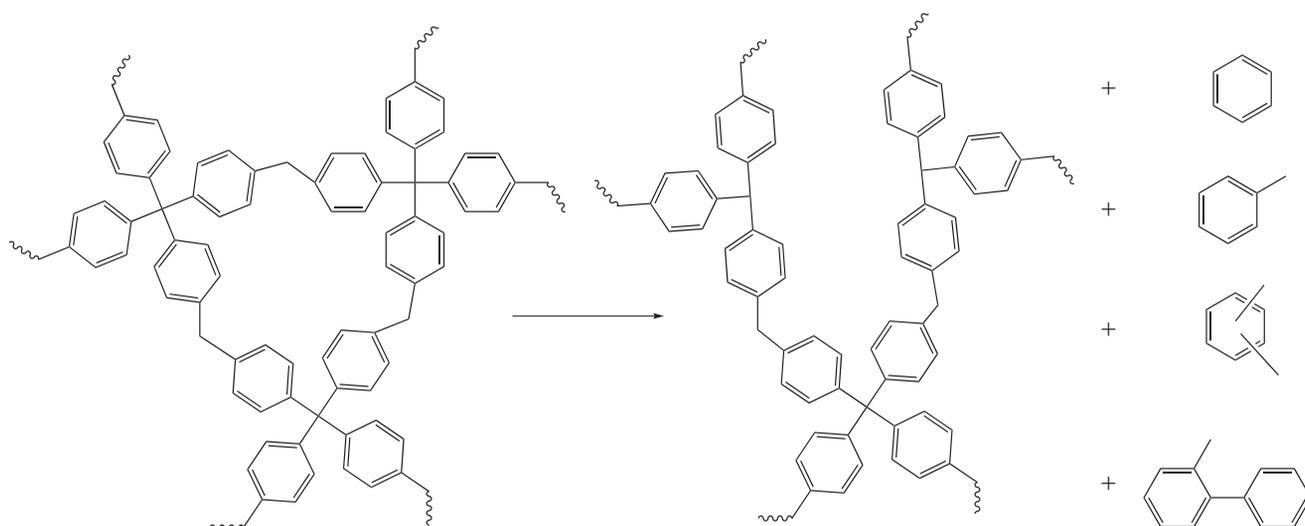


Схема 2. Возможный механизм термодеструкции материала PAF-FC-1.

Среди продуктов деструкции преобладает толуол, в меньшем количестве образуются бензол и ксилолы. Продукт деструкции PAF, синтезированных через реакцию Сузуки, – бифенил – в реакционной смеси обнаружен не был [30].

Результаты гидрирования нафталинов представлены на рис. 3. Во всех случаях в продуктах реакции присутствовали бензол, толуол, ксилолы и 2-метилбифенил – продукты деструкции материала каркаса. Расчет распределения продуктов реакций вели с вычетом пиков от данных компонентов смеси. При добавлении сульфидирующих агентов в реакционную смесь возрастает выход продуктов гидрооблагораживания за счет увеличения содержания активной сульфидной фазы. Молибденовые катализаторы проявили большую активность, чем вольфрамовые. Так, гидрирование нафталина на катализаторе NiMoS протекает практически количественно до декалинов (22%) и тетралина (76%), в то время как на катализаторе NiWS конверсия нафталина в тетралин составля-

ет 80% при селективности по тетралину более 95% (рис. 3). Гидрирование метилнафталинов на обоих катализаторах протекает с образованием соответствующих метилтетралинов. В ходе реакции протекает изомеризация, связанная с миграцией метильной группы [31, 32], а также деалкилирование метилнафталинов с образованием нафталина и продукта его гидрирования – тетралина [33]. Синтезированные и исследуемые в данной работе катализаторы проявили столь же высокую активность, что и материалы на основе пористых ароматических каркасов, синтезированных ранее [15–17]. Таким образом, новый вид ароматических носителей может быть успешно применен для создания катализаторов гидрооблагораживания нефтяных фракций.

Таким образом, был осуществлен синтез мезопористого полимерного ароматического материала на основе тетрафенилметана – PAF-FC-1. Выбранный метод синтеза – реакция Фриделя–Крафтса – позволяет значительно снизить стои-

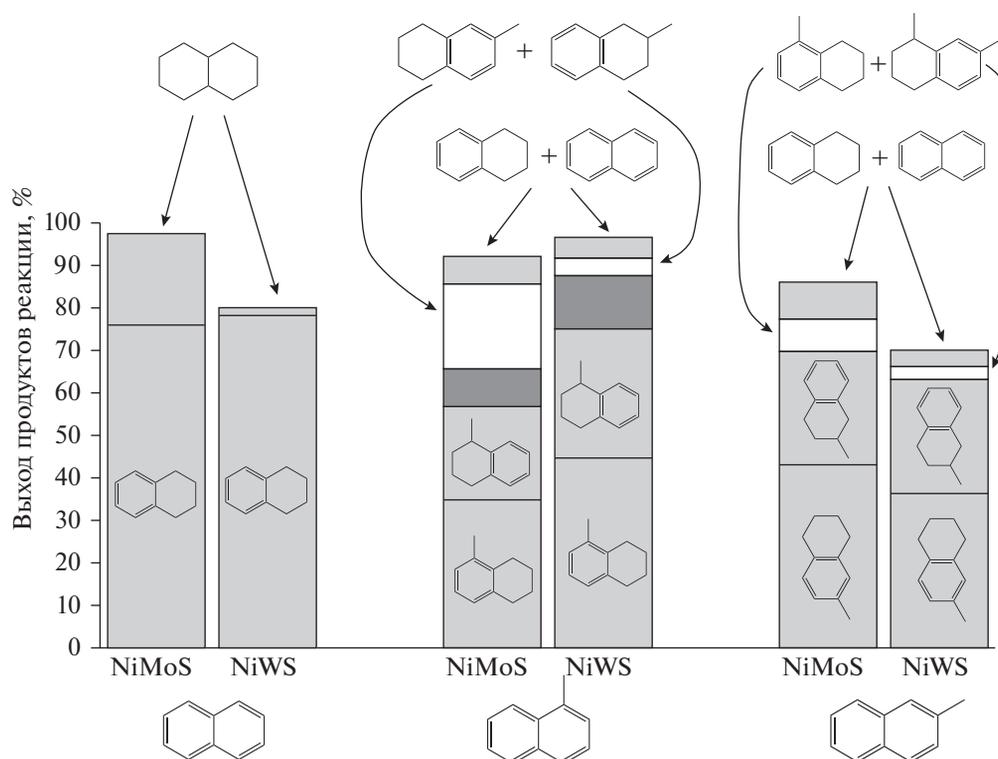


Рис. 3. Гидрирование нафталинов на катализаторах PAF-FC-1-NiMoS (сокр. NiMoS) и PAF-FC-1-NiWS (сокр. NiWS). Темно-серый сектор – метилдекалины.

мость получаемых полимерных материалов. По сравнению с пористыми ароматическими каркасами, синтезированными с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки, новый материал обладает незначительно большими показателями удельной площади поверхности и бимодальным распределением пор по размеру. Полученные на основе PAF-FC-1 биметаллические сульфидные катализаторы обладают столь же высокой активностью в реакции деароматизации, что и катализаторы на основе традиционных PAF. Гидрирование нафталина, 1- и 2-метилнафталинов на синтезированных катализаторах протекает с близкими к количественным конверсиями, основными продуктами являются соответствующие тетралины.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-00099).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Один из авторов является главным редактором журнала «Нефтехимия», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Батрышин Роман Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9559-526X>

Макеева Дарья Андреевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7750-7457>

Куликов Леонид Андреевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Кардашева Юлия Сергеевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6580-1082>

Максимов Антон Львович, д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ward J.W. // Fuel Process. Technol. 1993. V. 35. № 1–2. P. 55.
2. Primo A., Garcia H. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 22. P. 7548.
3. Liu Z., Zhang L., Jiang J., Bian C., Zhang Z., Gao Z. // Adv. Chem. Eng. Sci. 2013. V. 3. № 1. P. 36.
4. Kishan G., Coulier L., van Veen J.A., Niemantsverdriet J. // J. Catal. 2001. V. 200. № 1. P. 194.
5. Parviz D., Kazemeini M., Rashidi A.M., Jafari Jozani K. // Sci. Iran. 2011. V. 18. № 3. P. 479.
6. Farag H., Whitehurst D.D., Isao M. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. № 9. P. 3533.
7. Yoosuk B., Kim J.H., Song C., Ngamcharussrivichai C., Prasassarakich P. // Catal. Today. 2008. V. 130. № 1. P. 14.

8. Maximov A.L., Sizova I.A., Khadzhiev S.N. // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. № 8. P. 1145.
9. Ferraz S.G.A., Santos B.M., Zotin F.M.Z., Araujo L.R.R., Zotin J.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. № 10. P. 2646.
10. Okamoto Y., Ochiai K., Kawano M., Kobayashi K., Kubota T. // Appl. Catal. A Gen. 2002. V. 226. № 1–2. P. 115.
11. Gutiérrez O.Y., Singh S., Schachtl E., Kim J., Kondratieva E., Hein J., Lercher J.A. // ACS Catal. 2014. V. 4. № 5. P. 1487.
12. Topsøe H. // Appl. Catal. A Gen. 2007. V. 322. P. 3.
13. Martín-Gullón A., Prado-Burguete C., Rodríguez-Reinoso F. // Carbon N. Y. 1993. V. 31. № 7. P. 1099.
14. Bouwens S.M.A.M., Prins R., De Beer V.H.J., Koningsberger D.C. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 9. P. 3711.
15. Максимов А.Л., Караханов Э.А., Куликов Л.А., Теренина М.В. // Наногетерогенный катализ. 2017. Т. 2. № 1. С. 43.
16. Бороноев М.П., Винникова М.А., Игнатьева В.И., Куликов Л.А., Путилин Ф.Н., Максимов А.Л., Караханов Э.А. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 5. С. 532.
17. Karakhanov E., Kardasheva Y., Kulikov L., Maximov A., Zolotukhina A., Vinnikova M., Ivanov A. // Catalysts. 2016. V. 6. № 8. P. 122.
18. Куликов Л.А., Бороноев М.П., Макеева Д.А., Ненашева М.В., Егазарьянц С.В., Караханов Э.А. // Химия и технология топлив и масел. 2018. № 6. С. 53.
19. Jing X., Zou D., Cui P., Ren H., Zhu G. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. № 44. P. 13926.
20. Errahali M., Gatti G., Tei L., Paul G., Rolla G.A., Canti L., Fraccarollo A., Cossi M., Comotti A., Sozzani P., Marchese L. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 49. P. 28699.
21. Yuan D., Lu W., Zhao D., Zhou H.-C. // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 32. P. 3723.
22. Verde-Sesto E., Pintado-Sierra M., Corma A., Maya E.M., de la Campa J.G., Iglesias M., Sánchez F. // Chem. – A Eur. J. 2014. V. 20. № 17. P. 5111.
23. Kundu P.K., Olsen G.L., Kiss V., Klajn R. // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 3588.
24. Barin G., Peterson G.W., Crocella V., Xu J., Colwell K.A., Nandy A., Reimer J.A., Bordiga S., Long J.R. // Chem. Sci. 2017. V. 8. № 6. P. 4399.
25. Li L., Ren H., Yuan Y., Yu G., Zhu G. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 29. P. 11091.
26. Dawson R., Stevens L.A., Drage T.C., Snape C.E., Smith M.W., Adams D.J., Cooper A.I. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 26. P. 10741.
27. Cui P., Jing X.-F., Yuan Y., Zhu G.-S. // Chinese Chem. Lett. 2016. V. 27. № 9. P. 1479.
28. Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., Karakhanov E. // React. Kinet. Mech. Catal. 2016. V. 117. № 2. P. 729.
29. Ben T., Pei C., Zhang D., Xu J., Deng F., Jing X., Qiu S. // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. № 10. P. 3991.
30. Karakhanov E., Maximov A., Kardasheva Y., Vinnikova M., Kulikov L. // Catalysts. 2018. V. 8. № 9. P. 397.
31. Сизова И.А., Куликов А.Б., Онищенко М.И., Сердюков С.И., Максимов А.Л. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 52.
32. Demirel B., Wisler W.H. // Fuel Process. Technol. 1997. V. 53. № 1–2. P. 157.
33. Arias P., Cambra J., Güemez B., Barrio V., Navarro R., Pawelec B., Fierro J.L. // Fuel Process. Technol. 2000. V. 64. № 1–3. P. 117.