

УДК 547.212:547.313.2:66.094.258.094.3

## ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНА С УЧАСТИЕМ РЕШЕТОЧНОГО КИСЛОРОДА МОЛИБДЕНОВЫХ СИСТЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ И ИТТРИЯ

© 2016 г. Н. Я. Усачев<sup>1,\*</sup>, И. М. Герзелиев<sup>2,\*\*</sup>, В. В. Харламов<sup>1</sup>, В. П. Калинин<sup>1</sup>,  
Е. П. Беланова<sup>1</sup>, С. А. Канаев<sup>1</sup>, А. В. Казаков<sup>1</sup>, Т. С. Старостина<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

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

Поступила в редакцию 30.05.2016 г.

Изучены окислительные превращения этана на смешанных оксидах  $\text{MoO}_3$ –(0–95%)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  или  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в импульсном режиме при 600°C. Выявлено сильное взаимодействие между компонентами этих систем, приводящее к увеличению конверсии этана и селективности образования этилена при снижении содержания  $\text{MoO}_3$ . Наибольшую эффективность в окислительном дегидрировании этана проявила система 5% $\text{MoO}_3$ –95% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , на которой селективность по этилену достигает величины 90% при конверсии этана на уровне 30 мас. %.

**Ключевые слова:** этан, этилен, окислительное дегидрирование, оксиды, молибден, алюминий, галлий, иттрий.

**DOI:** 10.7868/S0028242116060216

Одно из центральных мест среди катализаторов дегидрирования алканов занимают системы, содержащие оксид молибдена [1–4]. При изучении Mo-содержащих катализаторов в дегидрировании алканов  $\text{C}_3$ – $\text{C}_4$  было показано, что оксид молибдена может быть представлен моно- или полимерными частицами  $\text{MoO}_x$ , а также кристаллитами  $\text{MoO}_3$ , что зависит от содержания Mo, типа носителя и способа приготовления катализатора [5]. В работе [6] отмечается, что оптимальная активность достигается при монослойном покрытии поверхности оксида алюминия оксидом молибдена. В свежем катализаторе молибден находится в состоянии  $\text{Mo}^{6+}$ , но при контакте с углеводородами происходит его восстановление до  $\text{Mo}^{4+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  ионов. Некоторые авторы отмечают [1], что дезактивация катализатора обусловлена образованием каталитически неактивных кристаллитов  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Чтобы предотвратить образование этих смешанных оксидов Mo-системы модифицируют оксидом магния, что приводит к образованию соединений Mo–Mg–O, которые проявляют дегидрирующую активность. Было найдено, что дополнительный положительный эффект, наблюдаемый при добавлении MgO, связан с понижением кислотности катализатора,

снижением коксообразования и повышением селективности по олефинам. Для повышения эффективности Mo-катализаторов используются модификаторы – оксиды различных переходных и непереоходных элементов [8]. Наряду с оксидами в дегидрировании этана испытаны гетерополисоединения [9]. Среди большой серии таких веществ наибольший выход этилена (4.47%) наблюдался на  $\text{Cs}_{2.5}\text{Cu}_{0.08}\text{H}_{1.34}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  при 425°C для реакционной смеси состава (об. %): этан – 57,  $\text{O}_2$  – 9 и  $\text{N}_2$  – 34. В качестве носителей активных компонентов часто используется  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В работе [10] применен модифицированный носитель 17.5 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , на который был нанесен прекурсор Mo – молибдофосфорная кислота (10 мас. %). При 600°C были достигнуты максимальные значения конверсии (35%) и селективности по этену (65%) для смеси  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{He} = 15/10/35$  (моль). Известно использование мезопоритого материала SBA-16, содержащего  $\text{MoO}_x$ , который синтезировали или путем нанесения или гидротермальным методом [11]. В последнем случае катализатор обладал большей селективностью по этилену, что обусловлено высокой дисперсностью  $\text{MoO}_x$ . Способность  $\text{MoO}_3$  снижать

степень окисления, т.е. выступать в роли переносчика кислорода, открывает возможность использования молибденовых систем в окислительном дегидрировании низших алканов. Это особенно актуально в случае этана, от молекулы которого отщепление водорода особенно затруднено. Восполнение кислорода протекает при взаимодействии восстановленного катализатора с  $O_2$ . Предполагается, что этот процесс, в частности, протекает по механизму Марса–ван Кревелена [7]. Детальное рассмотрение различных Мо-систем, их структура и механизм окислительных превращений углеводородов проведено в [12]. Окислительное дегидрирование алканов с участием газообразного кислорода позволяет восполнять решеточный кислород в восстановленных оксидах катализатора. Однако наличие  $O_2$  в реакционной смеси создает ряд проблем: а) глубокое окисление олефинов, которые обладают более высокой реакционной способностью по сравнению с алканами; взрывоопасность таких смесей, что требует введения в зону реакции инертных разбавителей, затрудняющих выделение целевых продуктов. В связи с этим предлагается другой подход, включающий отдельные стадии дегидрирования в отсутствие  $O_2$  и окисления восстановленного катализатора кислородом воздуха [3, 4, 13]. Циклическое проведение процесса в режиме реакция – регенерация открывает возможность повышения селективности по олефинам и увеличения их концентрацию в продуктах реакции. При попеременной подаче этана и воздуха в реактор и регенератор со стационарным слоем катализатора возникают технологические осложнения, связанные с переключением газовых потоков. Этих недостатков лишена установка с микросферическим катализатором, циркулирующим между реактором и регенератором [4]. Авторами [4] разработан метод получения Мо-содержащего микросферического катализатора, на котором селективность образования этилена превышала 90%, что свидетельствует о перспективности его использования.

Настоящее исследование направлено на изучение зависимости свойств оксида молибдена от природы и концентрации модификаторов (оксиды алюминия, галлия и иттрия) в окислительных превращениях этана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление катализаторов и их тестирование.** В качестве исходных соединений были использованы гептамолибдат аммония (ГМА), кристаллогидраты нитратов алюминия, галлия и ит-

трия марки “ЧДА”. Их смеси в определенных пропорциях растирали в фарфоровой ступке, нагревали в атмосфере воздуха со скоростью  $100^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $600^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре течение 1 ч. Образовавшиеся смешанные оксиды растирали в фарфоровой ступке и полученные порошки прессовали в таблетки ( $3 \times 8 \times 30$  мм), которые дробили, и отбирали фракцию частиц 50–160 мкм. Тестирование образцов проводили в импульсной установке, описание которой дано в [3]. Там же приведены методики анализа образующихся продуктов и формулы расчета конверсии этана и селективности образования этилена, метана и оксидов углерода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты превращения этана в серии последовательных импульсов на системах  $\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  представлены в табл. 1. Для сравнения здесь приведены данные для индивидуального оксида  $\text{MoO}_3$ . На этом образце наблюдалась низкая конверсия этана (1.1–0.7%) при селективности (S) по этилену 49–70%. Система  $6\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ , содержащая 10.6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , почти не изменила своей активности, хотя S по этилену повысилась до уровня 63–70%. Дальнейшее увеличение содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 90%) привело к закономерному росту конверсии этана до ~20% (в первом импульсе) при одновременном повышении S по этилену до 75%. Значение S в серии пяти импульсов этана возрастало, достигая 88.8%. Важно, что система 10% $\text{MoO}_3\text{--}90\%\text{Al}_2\text{O}_3$  практически не изменила характер окисления этана в этилен после трех окислительных регенераций при  $600^\circ\text{C}$ . Это указывает на ее высокую стабильность в серии циклов реакция-регенерация. В то же время по данным первого импульса свежий образец более активен в глубоком окислении по сравнению с регенерированным образцом: суммарная S по  $\text{CO}_x$  снижается с 25.4 до 14.7%. Это может указывать на усиление взаимодействия между компонентами системы в условиях высоко-температурных обработок. Интересные результаты получены для катализатора, содержащего только 5%  $\text{MoO}_3$  (табл. 1). На этом образце в первом импульсе достигается максимальная конверсия этана (50%) при S по этилену 82.5%, т.е. выход этилена превышает 40%. Вероятно, это обусловлено высокой дисперсностью частиц  $\text{MoO}_3$ . Следует также отметить, что с увеличением числа импульсов конверсия снижается и составляет в пятом импульсе 24% при S на уровне 90%. Очевидно, это связано с расходом

**Таблица 1.** Превращения этана в серии импульсов на системах  $\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ . Масса катализатора 500 мг;  $V_{\text{имп}} = 0.85$  мл; скорость газа-носителя (20мл/мин);  $600^\circ\text{C}$

Катализатор	Конверсия этана, %	Селективность образования, %			
		$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CH}_4$	CO	$\text{CO}_2$
$\text{MoO}_3$ (получен разложением ГМА при $600^\circ\text{C}$ , 1 ч)	1.1	48.9	0	35.2	15.9
	0.9	57.0	0	24.3	18.6
	0.9	57.8	0	24.4	18.2
	0.8	60.8	0	19.5	19.7
	0.7	70.1	0	12.2	17.7
$6\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (мол.) 89.4% $\text{MoO}_3\text{--}10.6\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (мас.)	1.1	62.2	0	24.0	13.8
	1.0	67.5	0	22.5	10.0
	1.0	70.0	0	20.5	9.5
	1.0	73.0	0	17.8	9.2
	1.0	70.8	0	17.1	12.1
$3\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (мол.) $80.9\%\text{MoO}_3\text{--}19.1\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (мас.)	3.3	65.9	0	20.3	13.8
	3.3	65.9	0	19.9	14.2
	3.1	67.9	0	16.8	15.3
	3.2	67.6	0	18.7	13.7
	3.1	65.7	0	20.1	14.2
$0.66\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (мол.) $48.2\%\text{MoO}_3\text{--}51.8\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (мас.)	5.6	69.2	0	14.3	16.5
	5.3	69.4	0	13.9	16.7
	5.1	69.9	0	14.1	16.0
	5.0	69.3	0	14.8	15.9
	4.9	69.9	0	14.1	16.0
$0.08\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (мол.) $10\%\text{MoO}_3\text{--}90\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (мас.) опыт 1	19.7	74.6	0	19.9	5.5
	15.0	84.1	0	12.8	3.1
	14.5	84.4	0	12.4	3.2
	14.4	87.9	0	10.1	2.0
	12.7	88.8	0	10.1	1.1
$0.08\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (мол.) $10\%\text{MoO}_3\text{--}90\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (мас.) После регенерации. опыт 4	18.6	85.3	0	11.6	3.1
	16.4	86.5	0	10.7	2.8
	15.0	86.9	0	9.9	3.2
	14.3	87.7	0	9.8	2.5
	13.6	88.3	0	9.0	2.7
$0.04\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (мол.) $5\%\text{MoO}_3\text{--}95\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (мас.)	50.3	82.5	0	12.4	5.1
	40.7	89.4	0	6.7	3.9
	31.3	90.8	2.0	4.2	3.0
	26.2	89.2	2.7	5.0	3.1
	24.0	89.4	3.7	3.7	3.2

решеточного кислорода, на что указывает уменьшение  $S$  по  $\text{CO}_x$  в 2.5 раза. Кроме того, в продуктах реакции появляется метан, образование которого может происходить на восстановленном  $\text{Mo}$ -компоненте. В следующей серии  $\text{Mo}$ -катализаторов в качестве второго компонента использован  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (табл. 2). Предварительно было изучено превращение этана на индивидуальном оксиде  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Видно, что  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  обладает достаточно высокой окислительной способностью: в пяти импульсах этана его конверсия лежала в пределах 55–44%, хотя селективность по этилену была низкой (26–31%). В продуктах глубокого окисления преобладал монооксид углерода, селективность образования которого составляла 21–27%. Следует подчеркнуть, что основной продукт превращения этана был представлен метаном (селективность по  $\text{CH}_4$  достигала почти 50%). Полученные результаты, очевидно, определяются способностью  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  восстанавливаться в выбранных условиях экспериментов, что приводит к окислению, дегидрированию этана и его гидрогенолизу. Не исключено, что последняя реакция протекает по схеме:  $2\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CH}_4$ . В ряду оксидных систем  $\text{MoO}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ , содержащих 82–10%  $\text{MoO}_3$  (табл. 2), наблюдаются следующие закономерности. По сравнению с простым оксидом  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на системе с 82.2%  $\text{MoO}_3$  в два раза снижается конверсия этана с одновременным почти трехкратным повышением селективности по этилену в результате полного подавления образования метана. Дальнейшее увеличение содержания  $\text{MoO}_3$  до ~70% вызывает повышение конверсии этана (до 40%) при сохранении селективности по этилену на уровне ~62%. Интересно, что сходные результаты были получены на образце такого же состава, но приготовленного из механической смеси оксидов молибдена и галлия. Это свидетельствует о существенном взаимодействии этих веществ при повышенных температурах. При переходе к образцу с 34%  $\text{MoO}_3$  конверсия этана достигает уровня 60%, что закономерно сопровождается снижением селективности по этилену с одновременным ростом выхода  $\text{CO}_x$ . Обращает на себя внимание то, что после трех импульсов этана, т.е. по мере восстановления системы, в продуктах реакции появляются заметные количества метана. Отмеченные тенденции усиливаются при снижении содержания  $\text{MoO}_3$  до 10%. Таким образом, для систем  $\text{MoO}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$  установлены закономерности, которые выражаются в

повышении их окислительной активности с увеличением содержания  $\text{MoO}_3$ . Это сопровождается снижением селективности по этилену за счет более интенсивного образования оксидов углерода и метана. Сопоставление окислительных свойств образцов 10% $\text{MoO}_3\text{--}90\%\text{Ga}_2\text{O}_3$  (табл. 2) и 10% $\text{MoO}_3\text{--}90\%\text{Al}_2\text{O}_3$  (табл. 1), содержащих одинаковые количества  $\text{MoO}_3$ , показывает, что  $\text{Ga}$ -содержащий катализатор сохраняет стабильную активность во всей серии импульсов этана, конверсия которого лежит в пределах 60–65%; при этом  $S$  по этилену снижается с 45 до 28%. В тех же условиях катализатор на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  теряет свою активность с 20 до 13%, но  $S$  по этилену сохраняется на достаточно высоком уровне (~85%). Замена половины массы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (образец 10% $\text{MoO}_3 + 45\%\text{Ga}_2\text{O}_3 + 45\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ) снижает его стабильность в окислении этана, хотя  $S$  по этилену уменьшается лишь с 48 до 41%. Таким образом, свойства  $\text{MoO}_3$ -содержащих систем зависят как от природы компонентов, так и состава катализатора.

Системы  $\text{MoO}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  (табл. 3), содержащие оксид иттрия, в определенной степени сходны с образцами типа  $\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  (табл. 1). По-видимому, это обусловлено тем, что оба оксида ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) не проявляют активности в превращении этана в отличие от  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Наибольшие различия в окислительных свойствах имеют место в случае образцов, содержащих 0.67 моля  $\text{MoO}_3$ . Это проявляется в более высокой конверсии этана (9–11%) и селективности по этилену (80–86%) на 0.67 $\text{MoO}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ . Возможно, здесь сказывается существенная разница в молекулярных массах  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что приводит к снижению содержания оксида молибдена в образцах  $\text{MoO}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ .

Совокупность полученных результатов обнаруживает сильное влияние оксидов алюминия, галлия и иттрия на окислительные свойства  $\text{Mo}$ -систем в превращении этана в отсутствие газообразного кислорода. Общие тенденции изменения их активности проявляются в увеличении конверсии этана и селективности образования этилена при снижении содержания  $\text{MoO}_3$  в результате диспергирования частиц  $\text{MoO}_3$ . Взаимодействие между компонентами в системе  $\text{MoO}_3\text{--}90\%\text{Ga}_2\text{O}_3$  вызывает существенное подавление образования метана, которое протекает на оксиде галлия.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.607.21.0054, уни-

**Таблица 2.** Превращения этана в серии импульсов на системах  $\text{MoO}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ . Масса катализатора 500 мг;  $V_{\text{имп}} = 0.85$  мл; Скорость газа-носителя (20мл/мин);  $600^\circ\text{C}$

Катализатор	Конверсия этана, %	Селективность образования, %			
		$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$
$\text{Ga}_2\text{O}_3$ (получен разложением $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при $600^\circ\text{C}$ , 1 ч)	54.8	26.0	45.6	23.0	5.4
	50.3	25.9	44.4	27.4	2.3
	48.4	26.5	47.7	24.5	1.3
	46.3	28.4	47.7	23.0	0.9
	44.0	31.0	47.0	21.3	0.7
6 $\text{MoO}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (мол.) 82.2% $\text{MoO}_3\text{--}17.8\%\text{Ga}_2\text{O}_3$ (мас.)	25.9	63.9	0	28.8	7.3
	20.3	76.0	0	18.0	6.0
	20.1	76.3	0	19.2	4.5
	21.8	77.6	0	17.8	4.6
	20.4	76.9	0	19.2	3.9
3 $\text{MoO}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (мол.) 69.7% $\text{MoO}_3\text{--}30.3\%\text{Ga}_2\text{O}_3$ (мас.)	40.8	62.6	0	30.1	7.3
	35.2	71.5	0	22.7	5.8
	41.0	65.6	0	27.4	7.0
	41.8	63.8	0	28.6	7.6
	39.9	63.2	0	29.0	7.8
3 $\text{MoO}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ 69.7% $\text{MoO}_3\text{--}30.3\%\text{Ga}_2\text{O}_3$ (мас.) Из смеси оксидов	39.5	62.8	0	30.3	6.9
	33.4	72.3	0	22.2	5.5
	35.9	66.5	0	26.7	6.8
	33.1	65.4	0	27.5	7.1
	32.4	65.6	0	27.3	7.1
0.67 $\text{MoO}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (мол.) 33.8% $\text{MoO}_3\text{--}66.2\%\text{Ga}_2\text{O}_3$ (мас.)	71.9	31.5	0	49.0	19.5
	62.7	45.3	0	40.0	14.7
	63.8	41.7	0	42.7	15.6
	62.5	41.8	3.6	38.6	16.0
	61.1	41.2	10.1	32.8	15.9
0.145 $\text{MoO}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (мол.) 10% $\text{MoO}_3\text{--}90\%\text{Ga}_2\text{O}_3$ (мас.)	65.3	40.7	8.4	27.1	23.8
	59.7	45.9	16.5	17.2	20.4
	63.5	38.8	23.3	17.6	20.3
	63.6	32.9	28.0	19.5	19.6
	60.5	28.3	33.3	21.2	17.2
0.16 $\text{MoO}_3\text{--}0.55\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (мол.) 10% $\text{MoO}_3 + 45\%\text{Ga}_2\text{O}_3 + 45\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (мас.)	61.0	48.0	21.3	10.4	20.3
	52.8	46.1	27.8	14.1	12.0
	48.9	43.0	31.3	17.9	7.8
	48.8	41.4	34.1	19.1	5.4
	48.2	40.9	34.0	20.9	4.2

**Таблица 3.** Превращения этана в серии импульсов на системах  $\text{MoO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Масса катализатора 500 мг;  $V_{\text{имп}} = 0.85$  мл; скорость газа-носителя (20мл/мин); 600°C

Катализатор	Конверсия этана, %	Селективность образования, %			
		$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CH}_4$	CO	$\text{CO}_2$
6 $\text{MoO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (мол.) 79.2% $\text{MoO}_3\text{-20.8\%Y}_2\text{O}_3$ (мас.)	0.6	36.4	0	26.8	36.8
	0.6	43.7	0	27.1	29.2
	0.6	40.3	0	25.0	34.7
	0.6	42.5	0	29.8	27.7
	0.5	50.8	0	25.0	24.2
3 $\text{MoO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (мол.) 65.6% $\text{MoO}_3\text{-34.4\%Y}_2\text{O}_3$ (мас.)	0.7	52.8	0	27.2	20.0
	0.7	39.4	0	29.3	31.3
	0.5	46.2	0	31.0	22.8
	0.5	46.5	0	27.9	25.6
	0.6	52.7	0	25.8	21.5
0.67 $\text{MoO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (мол.) 29.8% $\text{MoO}_3\text{-70.2\%Y}_2\text{O}_3$ (мас.)	11.2	80.6	0	9.4	10.0
	10.6	85.6	0	7.2	7.2
	9.6	85.1	0	8.7	6.2
	8.6	86.1	0	9.3	4.6
	8.9	86.0	0	8.2	5.8

кальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60714X0054).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sattler J.H.B., Martinez J.R., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 10613.
2. Gärtner Ch.A., van Veen A.C., Lercher J.A. // Chtm-CatChem. 2013. V. 5. P. 3196.
3. Хаджиев С.Н., Усачев Н.Я., Герзелиев И.М., Калинин В.П., Харламов В.В., Беланова Е.П., Казаков А.В., Канаев С.А., Старостина Т.С. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 495. [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 8. P. 640].
4. Хаджиев С.Н., Усачев Н.Я., Герзелиев И.М., Беланова Е.П., Калинин В.П., Харламов В.В., Казаков А.В., Канаев С.А., Старостина Т.С., Попов А.Ю. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 506. // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 8. P. 651.
5. Xie S., Chen K., Bell A.T., Iglesia E. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 10059.
6. Harlin M.E., Backman L.B., Krause A.O.I., Jylha O.J.T. // J. Catal. 1999. V. 183. P. 300.
7. Mars P., van Krevelen D.W. // Chem. Eng. Sci. 1954. V. 3. P. 41.
8. Al-Hazmi M.H., Odedairo T., Al-Dossari A.S., Choi Y.M. // Arabian J. Sci. Eng. 1999. V. 24. № 1C. P. 41.
9. Sun M., Zhang J., Putaj P., Caps V., Lefebvre F., Pelletier J., Basset J.-M. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 981.
10. Kumar A.S.H., Upendar K., Qiao A., Rao P.S.N., Lingaiah N., Kalevaru V.N., Martin A., Sailu Ch., Sai Prasad P.S. // Catal. Comm. 2013. V. 33. P. 76.
11. Kong L., Li J., Zhao Zh., Liu Q., Sun Q., Liu J., Wei Y. // Appl. Catal. A. General. 2016. V. 510. P. 84.
12. Vedrine J.C., Fehete I. // C. R. Chimie. 2016. <http://dx.doi.org/doi.10.1016/j.crci.2015.09.021>
13. Bakare I.A., Mohamed S.A., Al-Ghamdi S., Razzak S.A., Hossain M.M., de Lasa H.I. // Chem. Eng. J. 2015. V. 278. P. 207.