

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В ПОРЫ МЕЗОПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

© 2017 г. Л. А. Куликов, М. В. Теренина, И. Ю. Кряжева, Э. А. Караханов*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

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

Поступила в редакцию 29.09.2016 г.

Синтезированы гетерогенные катализаторы гидрирования непредельных углеводородов на основе наночастиц палладия и платины, иммобилизованных в поры мезопористых ароматических каркасов – нового класса углеродистых носителей с упорядоченной алмазоподобной структурой. Полученные материалы были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии. Показано, что активность катализатора в реакции гидрирования зависит от размера молекулы субстрата и от его способности к адсорбции на поверхности наночастиц. Каталитическая активность была исследована на примере гидрирования ряда непредельных соединений при температурах 60 и 80°C и давлениях 1.0 и 3.0 МПа.

Ключевые слова: наночастицы, катализ, мезопористые материалы, гидрирование.

DOI: 10.7868/S0028242117020101

Одним из важнейших процессов в современной нефтехимической промышленности является гидрирование непредельных соединений. Данный процесс широко применяется для улучшения характеристик моторных топлив путем удаления полиненасыщенных соединений и олефинов из бензиновой и дизельной фракций, для очистки продуктов пиролиза от побочных, нежелательных соединений – ацетиленов и диенов, а также при производстве циклогексана и циклогесанола – ключевых полупродуктов для синтеза адипиновой кислоты и капролактама [1–3]. Существенную роль приобретает селективное гидрирование бензола до циклогексана, которое уже внедрено в промышленность [4]. В связи с этим, создание новых каталитических систем, проявляющих высокую активность и селективность в процессе гидрирования широкого ряда непредельных соединений, является актуальной и важной задачей.

В настоящее время одной из стремительно развивающихся областей катализа является использование мезопористых полимерных носителей для стабилизации наночастиц металлов и создания катализаторов различных нефтехимических процессов [5–8]. Примером подобного типа материалов являются пористые ароматические каркасы (ориг. porous aromatic frameworks, сокращенно PAF) – новый класс углеродистых материалов с упорядоченной регулярной структурой

(см. ниже). К основным достоинствам данного материала относят высокую химическую и термическую стабильность, простоту методов функционализации структуры и возможность задавать средний размер пор в процессе синтеза данных материалов [9–11]. Кроме того, ароматическая природа носителей способствует лучшей диффузии органических субстратов внутрь пор материала по сравнению с традиционными неорганическими носителями, а особенности структуры мезопористых ароматических носителей предполагает узкое распределение наночастиц металлов по размерам и их лучшую стабилизацию в сравнении с классическими углеродными носителями. Все это делает пористые ароматические каркасы привлекательным типом носителей для создания металл-содержащих катализаторов.

Ранее мы сообщали о использовании мезопористых ароматических каркасов для создания катализаторов гидрирования на основе наночастиц рутения, стабилизированных порами материала [12]. Полученные катализаторы проявляли активность в исчерпывающем гидрировании широкого ряда ароматических субстратов; кроме того, нами было показано, что изменение размера пор в исходном материале позволяет регулировать средний размер получаемых частиц металлов и влиять на субстратную селективность катализатора.

Данная работа посвящена синтезу платиновых и палладиевых наночастиц внутри пор мезопористых ароматических каркасов и изучению активности полученных катализаторов в реакциях гидрирования непредельных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. В качестве субстратов были использованы следующие вещества: стирол (Arcos Organics, 97%); α -метилстирол (Aldrich, 99%); фенилацетилен (Aldrich, 98%); октен-1 (Aldrich, 98%); октин-4 (Aldrich, 99%); 2,5-диметилгексадиен-2,4 (Aldrich, 96%); децен-1 (Arcos Organics, 95%); бензол (Иреа 2000, “ч. д. а.”); толуол (Химмед, “ос. ч.”); этилбензол (Реахим, “ч.”). В качестве растворителей использовали метанол (Acros Organics, 99 + %); этанол (Иреа 2000, “ч. д. а.”); хлороформ (Химмед, “ч.”).

Очистку растворителей проводили по стандартным методикам. Пористый ароматический каркас PAF-30 синтезировали по методике, описанной ранее [12]. Нанесение металлов в поры каркасов проводили пропиткой носителей солями металлов и последующим их восстановлением спиртовым раствором боргидрида натрия. В качестве источников металла использовали ацетат палладия(II) (Aldrich, 99.9%) для синтеза палладиевых катализаторов и 1%-й водный раствор гексахлорплатиновой(IV) кислоты для синтеза платиновых катализаторов.

Приборы и методы. *ИК-спектроскопия.* ИК-спектры полученных образцов регистрировали в диапазоне 4000–400 см^{-1} на приборе Nicolet “IR-2000” (Thermo Scientific) с использованием метода многократного нарушения полного внутреннего отражения при помощи приставки Multi-reflection NATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм.

Твердотельная ЯМР-спектроскопия. Анализ методом твердотельной ЯМР-спектроскопии (CPMAS) на ядрах ^{13}C с переносом поляризации проводили на приборе Varian NMR Systems при рабочей частоте 125 МГц в импульсном режиме при частоте вращения равной 10 кГц.

Низкотемпературная адсорбция азота. Регистрацию изотерм адсорбции/десорбции азота проводили при температуре 77 К с помощью прибора Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics). Перед измерениями образцы были дегазированы при температуре 110°C в течение 6 ч. Для расчета площади поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) был использован метод 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 использовани-

ем модели Баррета–Джойнера–Халенда (ВН). Суммарный объем пор (V_t) был определен исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении $P/P_0 = 0.995$.

Просвечивающая электронная микроскопия. Анализ материалов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполнен на приборе LEO912c AB OMEGA (увеличение от 80× до 500000×, разрешение изображения: 0.2–0.34 нм). Потенциал электронного пучка составлял 100 эВ. Обработка микрофотографий и расчет среднего размера частиц производились с помощью программы ImageJ.

Атомно-эмиссионная спектроскопия. Количественное определение палладия и платины в образцах было выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) с помощью прибора IRIS Interpid II XPL (Thermo Electron Corp., USA) с радиальным и аксиальным наблюдением при длинах волн 310 и 95.5 нм.

Газо-жидкостная хроматография. Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе ChromPack CP9001 с ПИД и колонкой 30 м × 0.2 мм (привитая фаза SE-30). В качестве газа-носителя использовали азот, скорость потока 30 мл/мин. Запись и анализ хроматограмм проводили на компьютере с использованием программы Maestro 1.4. Конверсию определяли по изменению относительной площади пиков субстрата и продуктов (в %). Условия анализа приведены в табл. 1.

Синтез катализаторов. Синтез катализаторов осуществляли путем пропитки материала носителя растворами солей металлов с последующим их восстановлением метанольным раствором боргидрида натрия. В случае палладиевого катализатора PAF-30-Pd для этой цели был использован 0.01 М раствор ацетата палладия(II) в хлороформе, а в случае платинового катализатора PAF-30-Pt – водно-метанольный раствор гексахлорплатиновой(IV) кислоты, приготовленный из соотношения 5 мл 1%-го водного раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ на 20 мл метанола. Расчетное количество металла в обоих катализаторах составляло 5 мас. %.

Типичная методика включает высушивание 400 мг исходного носителя PAF-30 в вакууме при 60°C в течение часа и дальнейшую его пропитку 20 мл раствора ацетата палладия в хлороформе в круглодонной колбе, снабженной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, в течение 12 ч при комнатной температуре и непрерывном перемешивании. По истечении указанного времени к полученной суспензии по каплям добавляли 40 мл охлажденного свежеприготовленного 0.33 М раствора боргидрида натрия в метаноле. Выделение полученного катализатора проводили фильтрованием; для удаления буры, образовавшейся в качестве продукта реакции,

Таблица 1. Условия анализа методом ГЖХ

Газ-носитель	Азот ($P = 200$ кПа), объемная скорость потока 30 мл/мин		
группы субстратов	стирол, метилстирол, фенилацетилен, децен, толуол	октен, октин, диметилгексадиен	бензол
Температура детектора, °C	250		
Температура инжектора, °C	250		
Начальная температура колонки, °C	60	60	35
Конечная температура колонки, °C	220	220	35
Скорость нагрева колонки, °C/мин	10	10	0
Начальное время, мин	10	5	20
Конечное время, мин	5	10	1

осадок промывали несколько раз водой и спиртом. В обоих случаях после высушивания в вакууме полученные продукты представляли собой темно-серый порошок.

Проведение каталитических экспериментов. По типичной методике, в стальной термостатируемый автоклав, снабженный пробиркой-вкладышем и якорем магнитной мешалки, помещали рассчитанное количество катализатора и субстрат; все каталитические реакции проводили без использования растворителя. Автоклав герметизировали, наполняли водородом до давления 10 атм или 30 атм, и подключали к термостату. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании при 60°C в течение 15, 30 или 60 мин, после чего автоклав охлаждали ниже комнатной температуры и разгерметизировывали.

Активность катализатора для каждой реакции рассчитывали по следующей формуле:

$$TOFs = \frac{Conv \times n(Sub)}{\Delta t \times n(Me) D}$$

где $Conv$ – конверсия субстрата в продукт, %; $n(Sub)$ – количество субстрата, моль; Δt – время реакции, ч; $n(Me)$ – общее количество металла, моль; D – дисперсность металла, определяющая

отношение количества поверхностных атомов к количеству атомов в объеме частицы и рассчитанная по формуле:

$$D = \frac{6V_A}{S_A \times d_{pt}} = \frac{6V_M(Me) \times k}{N_A \times S_A \times d_{pt}} = \frac{X}{d_{pt}}$$

где d_{pt} – средний размер частиц металла, Å; V_A – атомарный объем фазы металла; S_A – нормированная площадь посадочной площадки на поверхности частицы; $V_M(Me)$ – молярный объем металла; k – коэффициент плотности упаковки кристаллической структуры; N_A – число Авогадро; X – коэффициент, полученный после упрощения формулы для расчета дисперсности металла путем подстановки известных констант. $X \sim 8.85$ для палладия и 11.12 для платины [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Описание материала PAF-30. Мезопористый ароматический каркас PAF-30 был синтезирован по описанной ранее методике из тетракис-[*n*-бромфенил]метана и 4,4'-бифенилдиборной кислоты с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки [12] (схема 1).

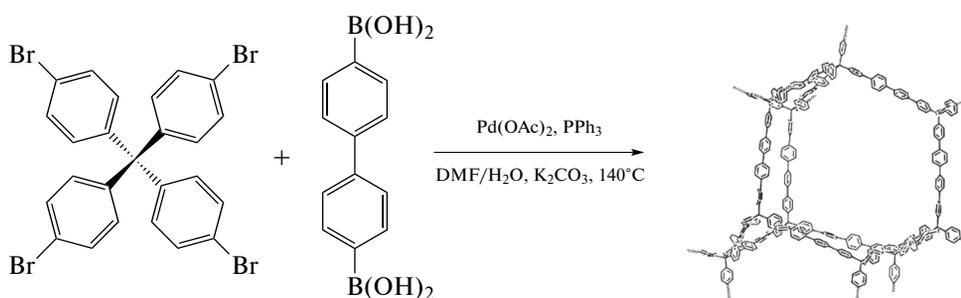


Схема 1. Схема синтеза мезопористого ароматического каркаса PAF-30.

Полученный материал был охарактеризован методами ИК-спектроскопии, твердотельной ЯМР-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. В ИК-спектре материала наблюдается сильная полоса поглощения с максимумом 808 см^{-1} , что соответствует колебанию связи $\delta_{\text{оор}}\text{ C–H}$, и менее интенсивные полосы поглощения $\nu\text{ C=C}_{\text{p-Ar}}$ и $\delta_{\text{ip}}\text{ C}_{\text{sp}^3}\text{–C}_{\text{Ar}}$ с максимумами при 1485 и 1004 см^{-1} соответственно. Стоит отметить отсутствие полос поглощения в районах $3100\text{–}3600\text{ см}^{-1}$ и 1076 см^{-1} , характерных для колебаний связей B–OH и C–Br , что подтверждает полноту протекания реакции кросс-сочетания.

В ^{13}C ЯМР-спектре материала присутствуют сигналы в области $120\text{–}150$ м.д., характерные для sp^2 -атомов углерода ароматических фрагментов, а также малоинтенсивный сигнал при 68 м.д., соответствующий sp^3 -атомам углерода в узлах тетрафенилметановых фрагментов. Аналогично результатам ИК-спектроскопии, в спектре синтезированного каркаса не было обнаружено характерного для тетракис- $[\textit{l}$ -бромфенил]метана $\text{C}_{\text{Ar–Br}}$ (120.0 м.д.) сигнала.

При исследовании пористости синтезированных ароматических каркасов, исследованных методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота было обнаружено резкое поглощение азота в области низких давлений ($P/P_0 = 0\text{–}0.05$), что свидетельствует о присутствии микропор в структуре материала. Кроме того, в области относительно высоких давлений $P/P_0 = 0.2\text{–}0.9$ наблюдалось плавное поднятие без достижения плато кривой адсорбции азота, а также характерная петля гистерезиса между кривыми адсорбции и десорбции, что подтверждает мезопористую природу полученных каркасов. Синтезированные в работе полимерные каркасы характеризуются средними значениями удельной площади поверхности ($S_{\text{ВЕТ}} = 382\text{ м}^2/\text{г}$) и объемом пор ($V_p = 0.17\text{ см}^3/\text{г}$) по сравнению с описанными ранее в литературе [14, 15] и средним размером пор в 3.5 нм.

Описание катализаторов. Катализаторы PAF-30-Pd и PAF-30-Pt, синтезированные иммобилизацией наночастиц металлов в порах носителя, в обоих случаях содержали 5 мас. \% металла (схема 2). Полученные материалы были охарактеризованы методами атомно-эмиссионной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

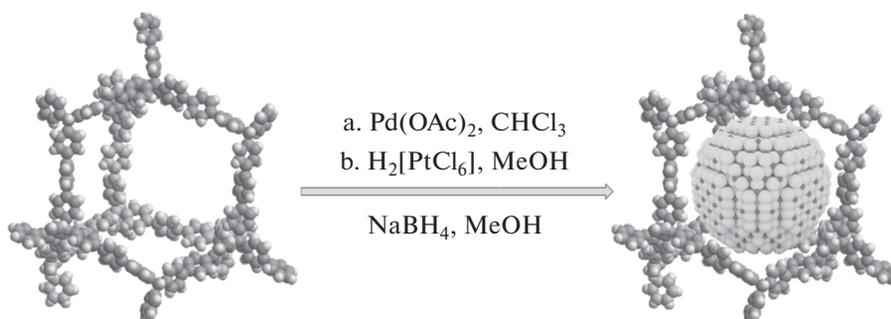


Схема 2. Иммобилизация наночастиц металлов Pd (а) и Pt (b) внутри пор каркаса.

На рис. 1(а–г) представлены микрофотографии катализаторов, распределение частиц по размерам и содержание металлов в полученных материалах. Следует отметить, что в случае катализатора PAF-30-Pt кривая распределения частиц по размерам обладает несколькими локальными минимумами при 3.5 и 7.0 нм и максимумом при 5.3 нм, в то время как для катализатора PAF-30-Pd наблюдается близкое к нормальному (гауссовскому) распределение частиц по размерам с максимумом 3.2 нм.

Кроме того, в случае платинового катализатора наблюдается образование крупных агрегатов частиц, находящихся преимущественно на поверхности. Данное явление может быть связано с ионным характером соли и, как следствие, осложнениями в диффузии иона $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в поры материала.

В случае палладиевого катализатора меньший средний размер частиц металла объясняется, по-видимому, отсутствием диссоциации ацетата палладия в растворе хлороформа и существованием соли в формах циклического тримера и линейного димера [16], что обеспечивает более равномерное распределение соли по объему носителя.

Каталитические испытания. Синтезированные материалы были испытаны в качестве катализаторов гидрирования ряда непредельных соединений. Ранее нами было показано, что наночастицы Pd и Pt, нанесенные на мезопористые фенолформальдегидные полимеры, являются активными в селективном гидрировании алкинов и диенов до олефинов [17, 18]. Основные результаты представлены на рис. 2 и в табл. 2.

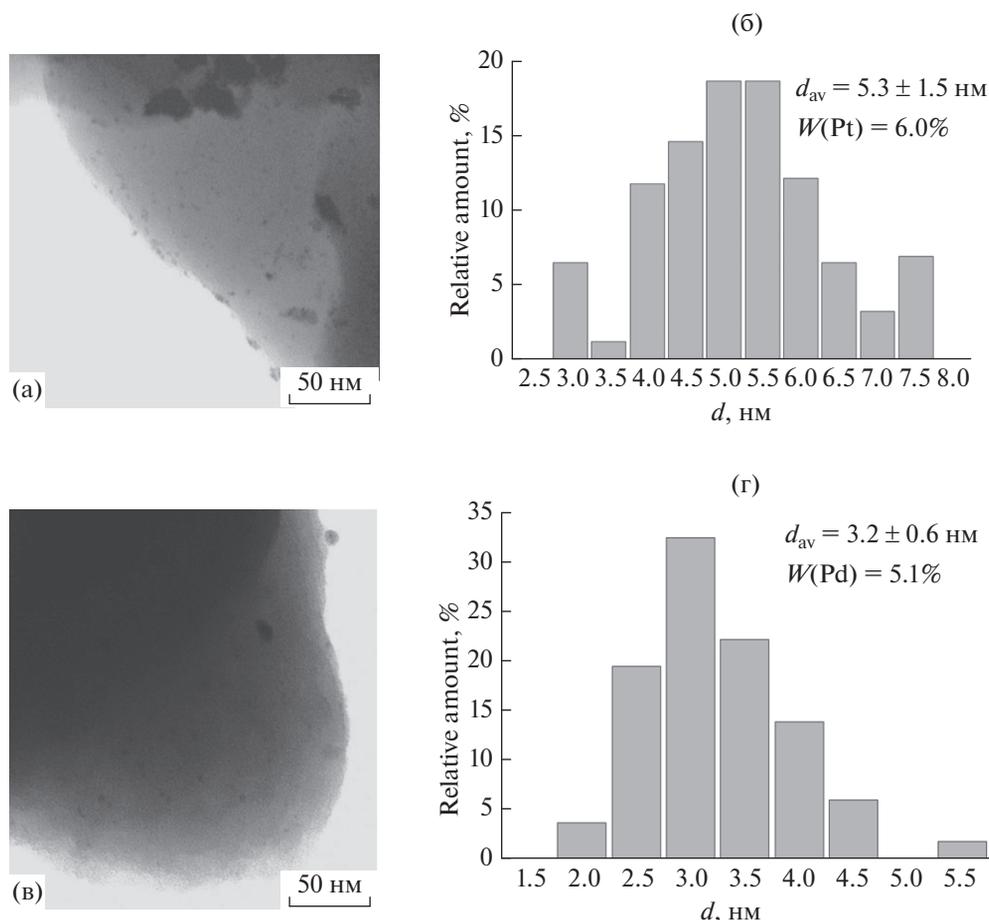


Рис. 1. Микрофотографии катализаторов и распределение частиц металлов по размерам для материалов PAF-30-Pt (а, б) и PAF-30-Pd (в, г).

Во всех случаях катализатор на основе платины PAF-30-Pt проявил заметно большую активность, чем палладиевый катализатор PAF-30-Pd, в то время как селективность по продуктам неполного гидрирования субстратов с несколькими ненасыщенными связями (фенилацетилен, 2,5-диметилгексадиен-2,4) проявлял палладиевый катализатор PAF-30-Pd. Результаты каталитических экспериментов согласуются с литературными данными, согласно которым для платину-содержащих катализаторов характерна более высокая активность и низкая селективность, чем для катализаторов на основе палладия [19, 20].

Гидрирующая способность катализаторов коррелирует с размерами молекул субстратов и их способностью к адсорбции. Так, наблюдается уменьшение активности катализаторов при увеличении количества атомов углерода в молекуле субстрата, что связано с диффузионными ограничениями при прохождении субстрата через поры каркаса. Наличие бензольного кольца в структуре субстрата облегчает диффузию внутри мезопористых ароматических каркасов за счет π-π стекинг-взаимодействий с материалом носителя и

способствует более легкой адсорбции субстрата на поверхность частиц металла. Так, в случае катализатора PAF-30-Pt полная конверсия стирола

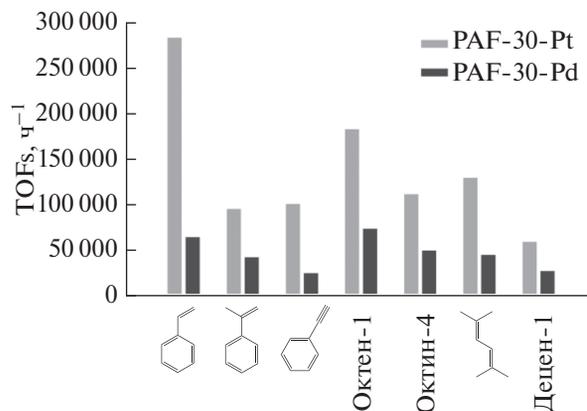
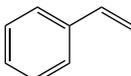
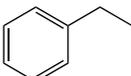
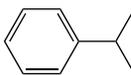
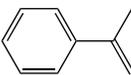
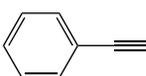
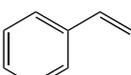
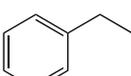
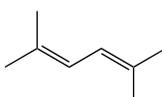
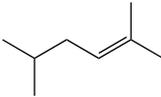
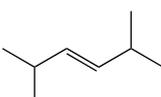
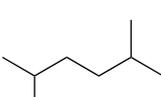


Рис. 2. Гидрирование непредельных субстратов на катализаторах PAF-30-Pd и PAF-30-Pt. Условия реакции: 1 мг катализатора, субстрат : металл = 27000 : 1 (мольн.), 1 МПа H₂, 60°C, 30 мин (стирол – 15 мин; метилстирол – 60 мин).

Таблица 2. Распределение продуктов гидрирования непредельных соединений на катализаторах PAF-30-Pd и PAF-30-Pt. Условия реакций приведены в подписи к рис. 2

Субстрат	Продукты реакции	Выход продуктов, %	
		PAF-30-Pd	PAF-30-Pt
		22	55
		44	75
		13	33.5
		0.2	3
Октен-1	октан	38	71
	<i>транс</i> -октен-2	33.6	8
	<i>цис</i> -октен-2	20	2
	<i>транс</i> -октен-4	1	1
	остальные октены	4.5	3
Октин-4	<i>цис</i> -октен-4	24	40
	<i>транс</i> -октен-4	0.5	0.8
	октан	0.2	0.2
		7	2
		14.5	8
		1	20
Децен-1	декан	14	23
	продукты изомеризации децена-1 через миграцию двойной связи	82	68

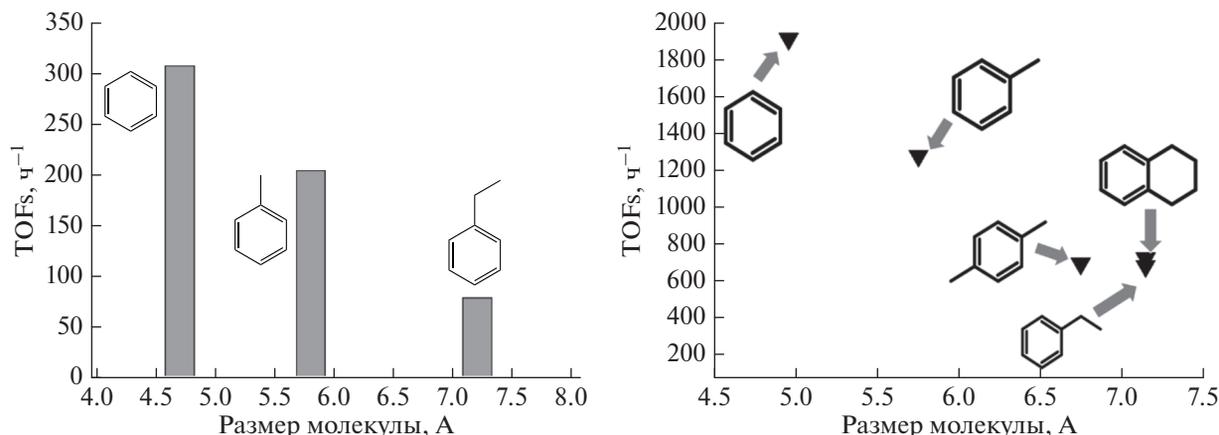


Рис. 3. Зависимость активности катализаторов PAF-30-Pt (слева) и PAF-30-Ru (справа, построено по результатам работы [12]) от размера молекулы субстрата. Условия реакции: 24 мг катализатора PAF-30-Pd, субстрат : металл = 1500 : 1 (мольн.), 3 МПа H₂, 80°C, 6 ч.

в этилбензол достигается уже за 30 мин, при этом активность катализатора, выраженная в отношении количества оборотов реакции в единицу времени на количество атомов металла на поверхности частиц, наибольшая в случае стирола, что связано в том числе с увеличением электронной плотности на двойной связи С=C за счет ее сопряжения с ароматическим кольцом [21, 22].

Повторное использование полученных катализаторов было исследовано на примере реакции гидрирования октена-1. В обоих случаях наблюдалось небольшое уменьшение активности катализатора, связанное по большей части с потерями катализатора в ходе процедуры декантации. После 6 циклов гидрирования конверсия октена-1 составляла 64% в случае платинового катализатора PAF-30-Pt и 28% для катализатора на основе палладия PAF-30-Pd. Таким образом, полученные катализаторы могут быть использованы повторно без существенной потери активности.

Платиновый катализатор PAF-30-Pt был испытан также в гидрировании ароматических соединений (рис. 3). Основными продуктами реакции являлись соответствующие производные циклогексана. Аналогично результатам, полученным ранее, наблюдается падение выхода продукта гидрирования при увеличении размера молекулы субстрата. При этом стоит отметить, что данная зависимость носит обратный линейный характер, что согласуется с данными, полученными для рутений-содержащих катализаторов [12].

Было проведено сравнение активности полученных катализаторов с ранее описанными в различных литературных источниках (табл. 3, 4). Для оценки активности катализатора PAF-30-Pd в качестве субстрата в реакции гидрирования был выбран стирол, а для PAF-30-Pt – фенилацетилен. Из полученных таблиц видно, что катализаторы проявляют высокую активность в реакциях гидрирования выбранных субстратов.

Таблица 3. Сравнение активности катализатора PAF-30-Pd с другими Pd-содержащими катализаторами на примере гидрирования стирола. Единственным продуктом реакции во всех случаях являлся этилбензол

Катализатор	Условия реакции	Конверсия стирола, %	TOF, ч ⁻¹	Источник
PAF-30-Pd (Pd – 5.1%)	1 мг катализатора, 1.4 мл стирола, 1 МПа H ₂ , 60°C, 15 мин	22%	23760	Текущая работа
PPI-BP-1-Pd (2) (Pd – 7.61%)	0.95 мг катализатора, 1 мл стирола, 1.5 мл бензола, 1 МПа H ₂ , 70°C, 15 мин	67%	34440	[21]
Pd/C* (Pd – 3%)	5 мг катализатора, 1 ммоль стирола (0.115 мл), 15 мл метанола, 0.1 МПа H ₂ , 25°C	н/д *	2730	[23]
Pd-Al ₂ O ₃ (Pd – 0.3%)	10 г катализатора, 31 мл стирола, 370 мл гептана, 3 МПа H ₂ , 40°C, 10 мин	44%	2790	[24]

* В работе приведены данные по скорости процесса гидрирования на линейном участке зависимости концентрации продукта от времени.

Таблица 4. Сравнение активности катализатора PAF-30-Pt с другими Pt-содержащими катализаторами на примере гидрирования фенилацетилена

Катализатор	Условия реакции	Конверсия субстрата, %	Селективность по стиролу, %	TOF, ч ⁻¹	Источник
PAF-30-Pt (Pt – 6.0%)	1 мг катализатора, 1.4 мл субстрата, 1МПа H ₂ , 60 °С, 15 мин	36.5	92	42570	Текущая работа
MPF-SO ₃ H-Pt (с) (Pt – 0.2%)	1 мг катализатора, 1 мл субстрата, 1.5 мл бензола, 1МПа H ₂ , 80 °С, 15 мин	43	89	55800	[18]
Pt/C (Pt – 5%)	0.3 г катализатора, 2.6 мл субстрата, 35 мл этанола, 1МПа H ₂ , 20 °С, 10 мин	67	78	1510	[25]
Pt-Al ₂ O ₃ (Pd – 0.5%)	150 мг катализатора, 1 мл субстрата (C = 0.042 М), 200 мл тетрадекана, 0.38 МПа H ₂ , 75 °С, 12 мин	62	77	9030	[26]

Таким образом, синтезированные нами катализаторы проявили высокую активность и стабильность в реакциях гидрирования ряда непредельных соединений. Большую активность проявляет катализатор на основе платины PAF-30-Pt, в то время как большая селективность по продуктам неполного гидрирования получена с использованием катализаторов PAF-30-Pd. На примере платинового катализатора PAF-30-Pt была показана обратная линейная зависимость активности катализатора от размера молекулы субстрата в реакции исчерпывающего гидрирования ароматических углеводородов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Куликов А.Б., Пугачева А.А., Максимов А.Л. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 6. С. 436.
- Maximov A., Zolotukhina A., Murzin V., Karakhanov E., Rosenberg E. // Chem. Cat. Chem. 2015. V. 7. № 7. P. 1197.
- Karakhanov E.A., Dedov A.G., Tskhai L.E., Shatalov V.V. // Pet. Chem. 1993. V. 33. P. 202
- Ishida H. // Catal. Surv. Asia. 1997. V. 1. № 2. P. 241.
- Taguchi A., Schüth F. // Micropor. Mesopor. Mat. 2005. V. 77. № 1. P. 1.
- Perego C., Millini R. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 3956.
- Karakhanov E., Kardasheva Yu., Kulikov L., Maximov A., Zolotukhina A., Vinnikova M., Ivanov A. // Catalysis. 2016. V. 6. № 8. P. 122.
- Lysenko S.V., Kryukov I.O., Sarkisov O.A., Abikenova A.B., Baranova S.V., Ostroumova V.A., Kardashev S.V., Kulikov A.B., Karakhanov E.A. // Pet. Chem. 2011. V. 51. № 3. P. 202.
- Merino E., Verde-Sesto E., Maya E.M., Corma A., Iglesias M., Sanchez F. // App. Cat. A: General. 2014. V. 469. P. 206.
- Ben T., Ren H., Ma S., Cao D., Lan J., Jing X., Wang W., Xu J., Deng F., Simmons J.M., Qiu S., Zhu G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 9457.
- Holst J.R., Stöckel E., Adams D.J., Cooper A.I. // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 8531.
- Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Yu., Karakhanov E. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2016. V. 117. № 2. P. 729.
- Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов, М.: Мир, 1978. С. 241.
- Yuan Y., Sun F., Ren H., Jing X., Wang W., Ma H., Zhao H., Zhu G. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 13498.
- Rose M., Klein N., Böhlmann W., Böhringer B., Fichtner S., Kaskel S. // Soft Matter. 2010. V. 6. P. 3918.
- Стойков Е.С. // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 3. С. 540.
- Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Aksenov I.A., Kuznetsov V.S., Filippova T.U., Kardashev S.V., Volkov D.S. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 8. P. 1710.
- Boronoev M.P., Subbotina E.S., Kurmaeva A.A., Kardasheva Yu S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 2. P. 109.
- Carturan G., Cocco G., Facchin G., Navazio G. // J. Mol. Catal. 1984. V. 26. P. 375.
- Talukdar A.K., Bhattacharyya K.G. // Appl. Catal. A. 1993. V. 96. № 2. P. 229.
- Karakhanov E., Maximov A., Kardasheva Yu., Semernina V., Zolotukhina A., Ivanov A., Abbott G., Rosenberg E., Vinokurov V. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 11. P. 8807.
- Jackson S.D., Hardy H., Kelly G.J., Shaw L.A. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. V. 108. P. 305.
- Kacer P., Cervený L. // J. Mol. Catal. A-Chem. 2004. V. 212. P. 183.
- Zhou Z., Cheng Z., Cao Y., Zhang J., Yang D., Yuan W. // Chem. Eng. Technol. 2007. V. 30. № 1. P. 105.
- Bizhanov, F.B., Dinasylova, S.D., Sokolskii, D.V. // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 12. P. 291.
- Wilhite B.A., McCready M.J., Varma A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 3345.