

УДК 544.47

СЕЛЕКТИВНЫЙ ГИДРОГЕНОЛИЗ ГЛИЦЕРИНА В ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ-1,2 НА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦАХ МЕДИ

© 2017 г. С. А. Николаев^{1, *}, Г. С. Дмитриев^{2, 3}, К. Л. Занавескин^{2, 3},
Т. Б. Егорова¹, С. Н. Хаджиев²

¹Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

³Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия

*E-mail: serge2000@rambler.ru

Поступила в редакцию 07.06.2017 г.

Изучен гидрогенолиз глицерина в пропиленгликоль-1,2 при 200°C в присутствии Cu/Al₂O₃-катализаторов, полученных соосаждением из нитратов меди и алюминия с помощью NaOH и NH₄OH. Кинетика реакции описывается уравнением 1-го порядка. Установлено, что селективность по целевому продукту на всех образцах составляет 98%, а активность катализаторов зависит от условий их синтеза. С помощью РФА, ПЭМ, ЭДА и РФЭС установлено, что активная фаза Cu/Al₂O₃-образцов представлена частицами со средним размером от 20 до 140 нм, поверхность которых состоит из CuO и Cu₂O. Катализаторы с разной дисперсностью активной фазы, но близким химическим составом обладают сравнимой активностью (67.5 ± 5 ч⁻¹ моль⁻¹). Этот результат указывает на отсутствие структурной чувствительности у реакции гидрогенолиза, проводимой в присутствии Cu/Al₂O₃. Уменьшение концентрации фазы Cu₂O в катализаторе приводит к уменьшению скорости гидрогенолиза, что указывает на более высокую активность фазы Cu₂O в сравнение с фазой CuO.

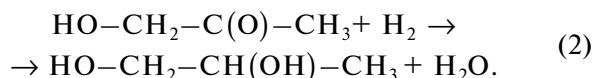
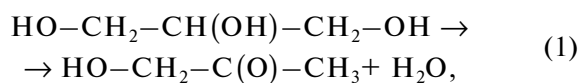
Ключевые слова: медьсодержащий катализатор, биоглицерин, гидрогенолиз, катализ, пропиленгликоль-1,2.

DOI: 10.7868/S0028242117060107

Пропиленгликоль-1,2 (ПГ) является ценным химическим сырьем, мировой объем производства которого составляет 2.2 млн т/год [1]. В РФ производство ПГ составляет менее 4 тыс. т в год при потребностях около 30 тыс., которые компенсируются за счет импорта. Основные направления использования ПГ – производства ненасыщенных полиэфирных смол (42%), косметических средств, пищевых продуктов и фармацевтических препаратов (19%), жидких моющих средств (10%), антиобледенителей (10%), антифриза (5%) и других продуктов (14%). В настоящее время ПГ получают из оксида пропилена. В России производится около 80 тыс. т/год оксида пропилена, из которых на синтез ПГ отводится менее 4%. Вследствие этого имеется острый дефицит промышленного оксида пропилена, используемого непосредственно в синтезе ПГ.

Альтернативой традиционному способу получения ПГ может стать каталитический гидрогенолиз глицерина (ГЛ), являющегося побочным продуктом синтеза биодизеля 1-го поколения [2]. В настоящее время объем производства такого глицерина превышает 2.3 млн т/год [2, 3], что де-

лает его доступным сырьем химической промышленности. По данным [4], гидрогенолиз ГЛ в ПГ осуществляется через последовательные стадии дегидратации глицерина в ацетол (1) и гидрирования карбонильной группы ацетола (2):



При этом для дегидратации ГЛ (1) необходимы кислотные катализаторы, а для гидрирования карбонильной группы (2) редокс-катализаторы [4, 5]. Соответственно, в гидрогенолизе ГЛ наибольшую активность должны проявлять бифункциональные системы, состоящие из металлов (Pt, Pd, Ru, Ni, Co, Cu), нанесенных на поверхность кислотных носителей (Al₂O₃, SiO₂, цеолиты) [4–6]. В работе [4] приведены данные по гидрогенолизу ГЛ на некоторых бифункциональных системах. Выход ПГ при 200°C на Pd/C-, Ru/Al₂O₃-, Ni/C-, Ni/Al₂O₃-SiO₂- и Cu/Cr₂O₃-катализаторах состав-

ляет 5, 14, 27, 29 и 33% соответственно. Видно, что наиболее перспективными для гидрогенолиза ГЛ являются системы состава Cu/носитель.

В этой связи представляются актуальными исследования по оптимизации Cu-катализатора на базе относительно простой системы Cu/Al₂O₃, изучению влияния условий синтеза на физико-химические свойства системы Cu/Al₂O₃ и ее каталитические свойства при гидрогенолизе глицерина в пропиленгликоль-1,2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов Cu/Al₂O₃ был выбран метод соосаждения. Этот метод позволяет получать Cu-композиты с высокой дисперсностью активной металлической фазы, не требует сложных прекурсоров и представляет собой простой способ синтеза катализаторов, который может быть успешно воспроизведен в промышленном масштабе. В качестве параметров синтеза, оказывающих влияние на каталитические свойства Cu/Al₂O₃, выбраны химическая природа осаждающего агента (NaOH и NH₄OH) и температура прокаливания предшественников катализатора (450°C и 900°C).

Синтез Cu/Al₂O₃-катализаторов осуществляли соосаждением растворов нитратов Cu и Al (Реахим, ОСЧ, 1 М) с последующей прокалкой и восстановлением в токе H₂, образцы Cu (450, NaOH) и Cu (900, NaOH) – осаждением с помощью раствора NaOH (Реахим, ОСЧ, 20 мас. %) с последующей прокалкой при 450°C/3 ч и 900°C/3 ч, соответственно, образец Cu (450, NH₄OH) – осаждением с помощью водного раствора NH₄OH (Реахим, ОСЧ, 20 мас. %) с последующей прокалкой при 450°C/3 ч. Весовое содержание Cu определяли с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) [7, 8]. Содержание меди во всех образцах было одинаковым и составляло 60 ± 3 мас. %.

Тестирование катализаторов проводили в стеклянном автоклаве (V = 300 мл) при интенсивном перемешивании. Стандартные условия тестирования: m_{субстрата} = 150 г (80% глицерина + 20% H₂O); m_{кат} = 7.5 г; T = 200°C; P_{изб} = 20 атм; время = 0–18 ч. Качественный состав реакционной смеси анализировали на газовом хроматографе Цвет-800 с детектором по теплопроводности. Условия анализа: набивная колонка (l = 2 м, ø = 3 мм; полисорб-1); T_{дет} 200°C, T_{исп} 220°C; температурный режим колонки – 70°C (0 с), нагрев до 180°C со скоростью 6°C/мин, выдержка 30 мин при 180°C. Количественный состав реакционной смеси определяли методом внутреннего стандарта – пропанола-1.

Конверсию ГЛ (X_{ГЛ}) и селективность по ПГ (Φ_{ПГ}) рассчитывали по уравнениям (3) и (4):

$$X_{ГЛ} = (n_{ГЛ}^{\circ} - n_{ГЛ}) / n_{ГЛ}^{\circ} \quad (3)$$

$$\Phi_{ПГ} = n_{ПГ} / (n_{ГЛ}^{\circ} - n_{ГЛ}), \quad (4)$$

где (n_{ГЛ}[°]) – моль ГЛ в начальный момент времени; (n_{ГЛ}) – моль ГЛ в текущий момент времени; (n_{ПГ}) – моль ПГ в текущий момент времени.

Дифрактограммы порошков катализаторов получали на приборе Empyrean (Panalytical, Голландия). Условия съемки: излучение CuKα; шаг сканирования 0.01°, детектор – PIXel3D. Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием программы Jade 9+ и базы данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data). Расчет среднего размера кристаллитов проводили по наиболее интенсивным рефлексам от грани (111) идентифицированных фаз с помощью уравнения Дебая–Шеррера [9].

Микрофотографии образцов получали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM 2100F/UHR с разрешающей способностью 0.1 нм. Перед исследованием 0.1 г образца помещали в 30 мл C₂H₅OH и обрабатывали ультразвуком в течение 300 с. Каплю смеси помещали на медную сетку ПЭМ, покрытую аморфным углеродом, сушили 1 ч, помещали в микроскоп и проводили исследование. Размер частицы определяли как максимальный линейный размер. Для построения гистограмм распределения частиц по размерам статистическим методом обрабатывали данные по 340 ± 20 частицам [10, 11]. Идентификацию химического состава частиц проводили с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED – 2300, входящего в комплектацию JEOL JEM 2100F/UHR.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры катализаторов регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического AlKα излучения (1486.6 эВ). Съемку производили с использованием электронной пушки для компенсации статического заряда. Спектры регистрировали с энергией пропускания анализатора 10–40 эВ с шагом 0.02–0.05 эВ. Калибровка шкалы энергии, проведенная предварительно, отвечала следующим значениям пиков стандартов: Au 4f_{5/2} – 83.96 эВ, Pt 4f_{7/2} – 90.99 эВ с точностью ± 0.03 эВ. Разложение спектров Cu 2p проводили с оптимизацией параметров фона по методу Ширли, использованием функций Гаусса и Лоренца GL(30) и значениями энергий связи электронов для CuO и Cu₂O [12, 13].

Таблица 1. Состав реакционной смеси спустя 18 ч непрерывной работы катализаторов

Образец	Концентрация, мас. %			
	H ₂ O	этиленгликоль	пропиленгликоль-1,2	глицерин
Cu (450, NaOH)	25.8	0.6	25.0	48.6
Cu (450, NH ₄ OH)	24.4	0.5	19.3	55.8
Cu (900, NaOH)	23.3	0.3	14.2	62.2

* Состав исходной смеси: 80% глицерина + 20% H₂O.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Активность и селективность катализаторов. Состав реакционной смеси спустя 18 ч непрерывной работы катализаторов приведен в табл. 1. Видно, что селективность гидрогенолиза ГЛ в ПГ для всех образцов близка и составляет порядка 98%. Зависимость конверсии ГЛ от времени реакции в присутствии синтезированных катализаторов приведена на рис. 1а. Кинетические данные удовлетворительно линеаризуются в координатах реакции 1-го порядка $\ln(c)-t$ (рис. 1б), что позволяет найти эффективную константу скорости по уравнению $r = k_{\text{эф}} \times [C_{\text{ГЛ}}]$. Для образцов Cu (450, NaOH), Cu (450, NH₄OH) и Cu (900, NaOH) обработка кинетических данных дает значение $k_{\text{эф}}$,

равное 2.4×10^{-2} , 1.8×10^{-2} и $1.3 \times 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$ соответственно.

Видно, что скорость реакции на изученных образцах уменьшается в ряду: Cu (900, NaOH) < Cu (450, NH₄OH) < Cu (450, NaOH). Для установления вероятных причин различной активности образцов изучены их физико-химические свойства в стабильном состоянии, то есть спустя 18 ч после проведения реакции гидрогенолиза.

Фазовый состав катализаторов. Дифрактограммы всех Cu/Al₂O₃-катализаторов приведены на рис. 2. Результаты фазового анализа показали наличие в Cu (450, NaOH) преимущественно трех фаз: Cu, Cu₂O и Al₂O₃. Оценка среднего размера кристаллитов Cu₂O по рефлексу от грани (111) при 36.2° дает величину порядка 25 нм. Оценка среднего размера кристаллитов Cu по наиболее интенсивному рефлексу от грани (111) при 43.2° дает величину ~20 нм. В области 36.8° присутствует слабый пик, который можно отнести к рефлексу от грани (311) шпинели CuAl₂O₄.

Результаты фазового анализа образца Cu (900, NaOH) показали наличие в нем фаз Cu, Cu₂O, Al₂O₃ и CuAl₂O₄ (рис. 2). Более узкие пики на дифрактограмме Cu (900, NaOH) в сравнение с Cu (450, NaOH) указывают на увеличение размера

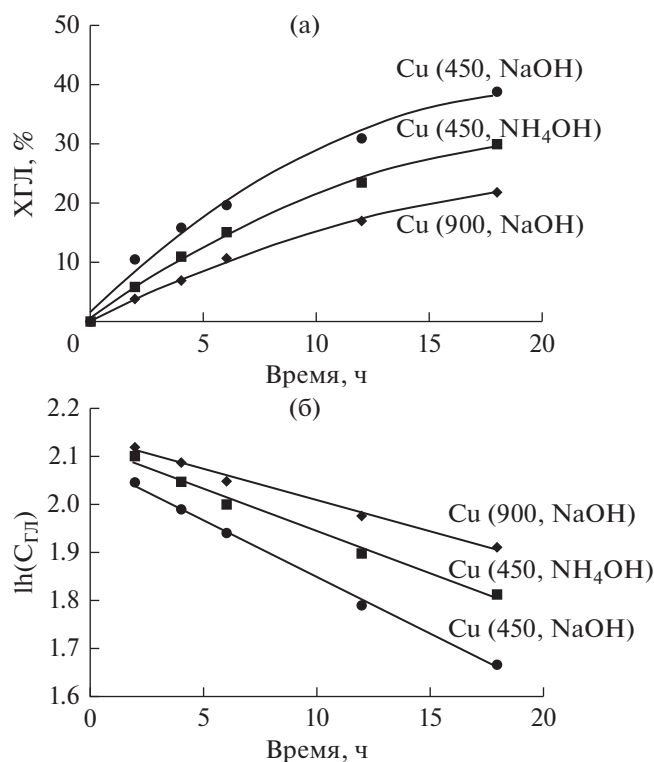


Рис. 1. Зависимость конверсии глицерина при $T = 200^\circ\text{C}$ от времени реакции на Cu/Al₂O₃-катализаторах (а) и линеаризация кинетических кривых расхода глицерина в координатах реакции 1-го порядка (б).

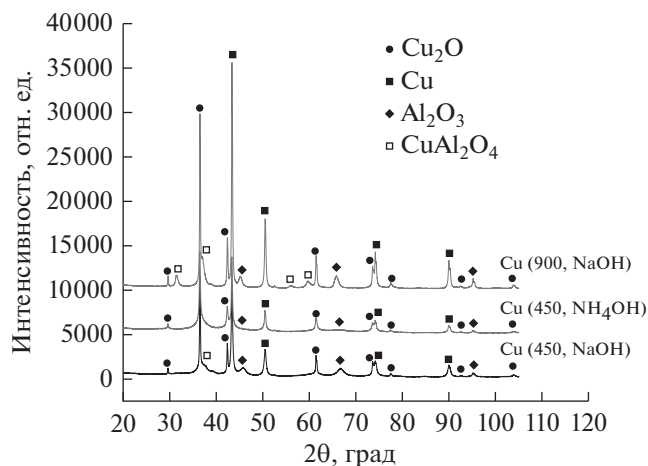


Рис. 2. Дифрактограммы Cu-катализаторов.

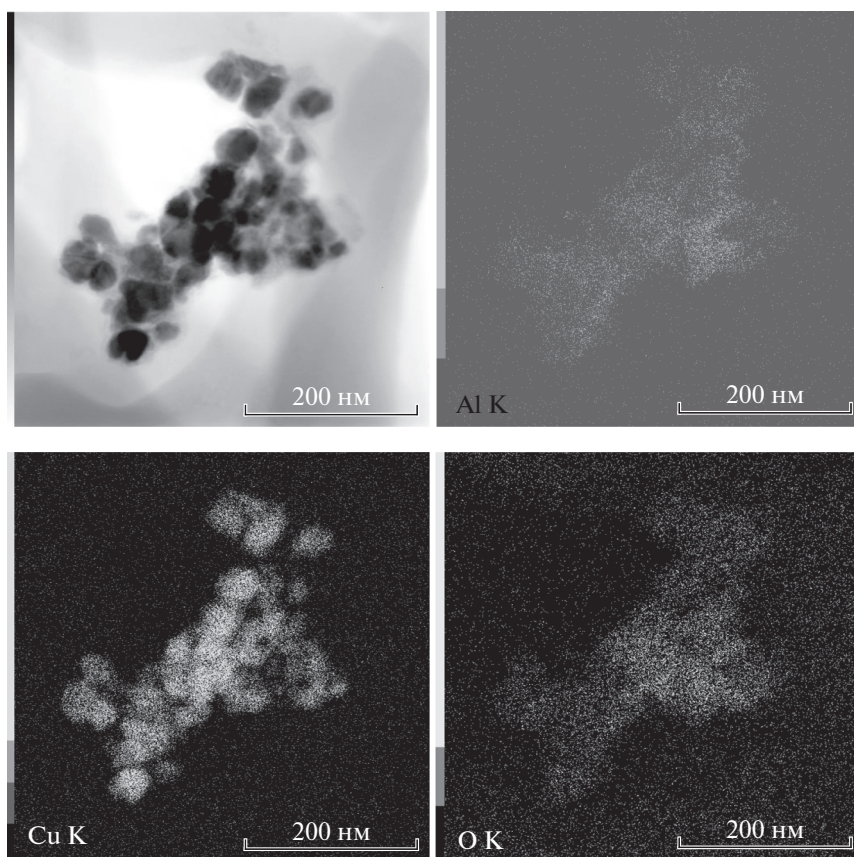


Рис. 3. Микрофотография ПЭМ поверхности Cu (450, NaOH) площадью $500 \times 500 \text{ нм}^2$ и распределение элементов Al, Cu и O на этой площади.

фаз Cu и Cu_2O , что может быть обусловлено агрегацией частиц при более высокой температуре прокали. Помимо укрупнения фаз меди, высокая температура прокали способствует интенсивному формированию фазы CuAl_2O_4 . Этот вывод следует из наличия на дифрактограмме Cu (900, NaOH) интенсивных пиков в области 31.3° и 36.8° , относящихся к рефлексам от грани (220) и (311) фазы CuAl_2O_4 .

Результаты фазового анализа показали наличие в Cu (450, NH_4OH) также фаз Cu, Cu_2O и Al_2O_3 . Уширение рефлексов от фаз Cu и Cu_2O на дифрактограмме Cu (450, NH_4OH) в сравнении с Cu(450, NaOH) указывает на уменьшение размера этих фаз. Это явление, по-видимому, связано с заменой NaOH на NH_4OH , что привело к изменению скоростей зародышеобразования фаз меди и их роста на стадии формирования катализатора. Замена NaOH на NH_4OH привела к еще одному важному изменению структуры. Из рис. 2 видно, что на дифрактограмме Cu (450, NH_4OH) отсутствуют какие-либо пики в области 31.3° и 36.8° . Таким образом, в отличие от образцов, полученных осаждением с помощью NaOH, в образце, полу-

ченном с помощью NH_4OH , фаза CuAl_2O_4 отсутствует.

Морфология поверхности катализаторов. Типичная микрофотография поверхности образца Cu (450, NaOH) приведена на рис. 3. На фотографии видны темные округлые частицы и серые образования. Сопоставление данных ПЭМ и полученных с поверхности образца распределения излучений Al K, Cu K, O K позволяет отнести темные частицы к частицам CuO_x , а серые образования к фазе Al_2O_3 (рис. 3).

Гистограмма распределения частиц CuO_x по размерам приведена на рис. 4. Гистограмма – узкая и мономодальная. Диаметр детектируемых частиц CuO_x лежит в интервале от 5 до 100 нм, средний диаметр равен 25 ± 5 нм. Средний диаметр частиц CuO_x , рассчитанный из данных ПЭМ, согласуется с размерами кристаллитов меди, определенных из данных РФА. Гистограмма распределения частиц CuO_x для образца Cu (900, NaOH) – широкая и мономодальная; диаметр детектируемых частиц CuO_x лежит в интервале от 20 до 400 нм; средний диаметр частиц 140 ± 20 нм. Рост размера частиц CuO_x в образце Cu (900,

NaOH) в сравнении с Cu (450, NaOH) согласуется с результатами РФА и обусловлен агломерацией частиц при увеличении температуры прокалики с 450 до 900°C.

Гистограмма распределения частиц CuO_x по размерам для образца Cu (450, NH_4OH) узкая и мономодальная; диаметр детектируемых частиц 5–70 нм, средний диаметр равен 20 ± 5 нм. Небольшое уменьшение размера частиц в образце Cu (450, NH_4OH) в сравнении с Cu (450, NaOH) согласуется с уширением пиков дифрактограммы Cu (450, NH_4OH).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

В обзорных РФЭ-спектрах исследованных образцов наблюдаются линии Cu, C, O и Al. Концентрации этих элементов приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что поверхностная концентрация Cu в катализаторах составляет 7–16 мас. %. Эти значения меньше объемного содержания меди в катализаторах, измеренного с помощью ААС. Такое расхождение может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, возможно в процессе гидрогенолиза протекают реакции между ГЛ и/или ПГ и медью с образованием алкоголятов меди, которые могут растворяться в водной фазе реакционной среды. Для проверки этой гипотезы отработанный катализатор Cu (450, NaOH) был извлечен из реакционной среды и высушен, после чего к нему была добавлена исходная смесь и проведено тестирование. Анализ экспериментальных данных показал близость значений $k_{\text{эф}}$ для Cu (450, NaOH) в 1-м и во 2-м цикле тестирования. Образование алкоголятов из ГЛ и Cu, если и протекает, то с малой скоростью. Второй, и наиболее вероятной причиной отличия значений объемных и поверхностных содержаний Cu является, по-видимому, внедрение большей части меди в объем катализатора на стадии его синтеза.

РФЭ-спектры Cu $2p$ уровня приведены на рис. 5. Наличие “shake-up” сателлитов в области 944 и 963 эВ указывает на присутствие в образцах оксида CuO [13, 14]. В спектрах также присутствуют два пика с энергий связи электронов 932.2 и 952.3 эВ. Эти значения могут быть обусловлены присутствием в образцах соединений как ноль-, так и одновалентной меди [14]. Для снятия этой неопределенности применяется Оже-параметр, рассчитываемый по положениям максимума Cu $2p$ РФЭ-спектров и Cu LMM Оже-спектров. Для всех образцов значение Оже-параметра составляет 1848.8 эВ, что близко к значению Оже-параметра для оксида Cu_2O (1849.2 эВ) и существенно отличается от Оже-параметра для металлической меди (1851.2) [14]. Таким образом, на поверхности образцов медь присутствует в окисленной форме: CuO и Cu_2O .

РФЭ-спектры Cu $2p$ уровня были разложены на 2 компоненты, отвечающие состояниям меди

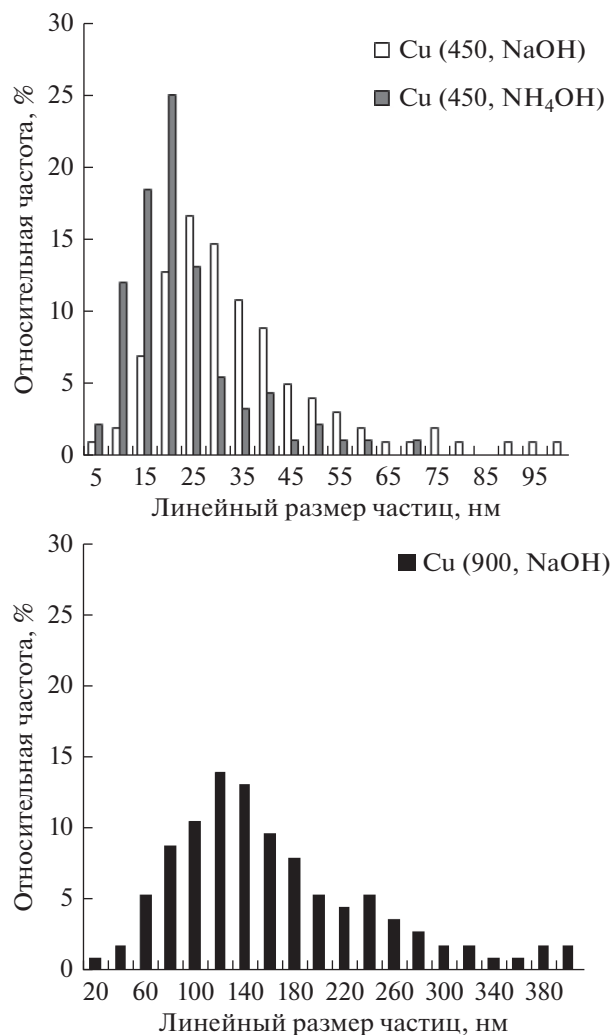


Рис. 4. Гистограммы распределения частиц CuO_x по размерам.

Cu^{2+} и Cu^+ . Анализ площадей компонент позволил установить долю атомов Cu^{2+} и Cu^+ на поверхности катализаторов. В образцах, полученных с помощью NaOH, относительное содержание фаз Cu^{2+} составляет 20–30%, а содержание фаз Cu^+ равно 70–80%. Химический состав поверхности образца, полученного с помощью NH_4OH , отличается от такового для образцов,

Таблица 2. Концентрации элементов на поверхности исследованных образцов, ат. %*

Образец	Cu	O	C	Al
Cu (450, NaOH)	2.5	57.4	19.5	20.6
Cu (900, NaOH)	6.2	53.4	18.4	22.0
Cu (450, NH_4OH)	5.2	59.8	16.5	18.5

* Расчет проводился по РФЭС спектрам высокого разрешения.

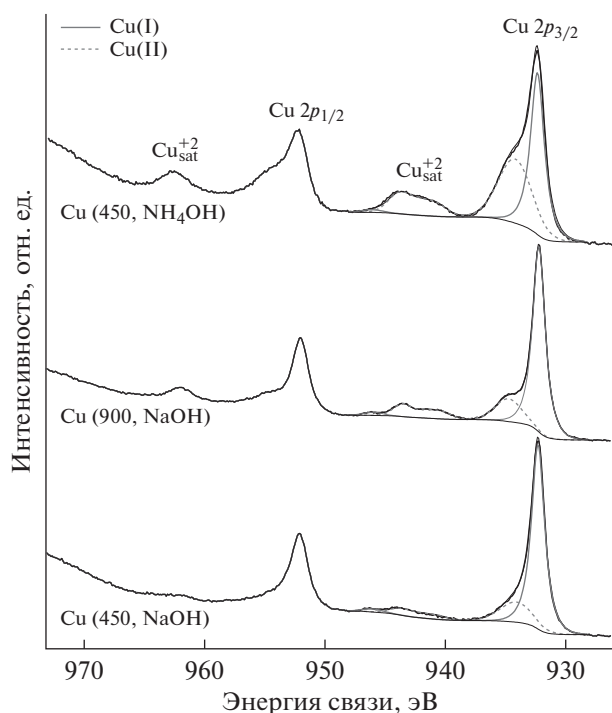


Рис. 5. РФЭ-спектры Cu2p исследованных образцов.

полученных с помощью NaOH. Так, в образце Cu (450, NH₄OH) относительное содержание фаз Cu²⁺ увеличивается до 53%, а относительное содержание фаз Cu⁺ наоборот снижается до 47%.

Анализ активности катализаторов. Результаты изучения физико-химических свойств исследованных катализаторов указывают на заметные различия в дисперсности их активной фазы. Так, средний размер фаз меди в образцах Cu (450, NH₄OH) и Cu (450, NaOH) составляет 20–25 нм, в то время как средний размер фаз меди в образце Cu (900, NaOH) равен 140 нм. Это затрудняет прямое сравнение эффективности катализаторов. Для устранения этого затруднения была рассчитана удельная активность катализаторов (*A*). Расчет *A* проводили по формуле:

$$A = k_{эф} / n, \quad (5)$$

где *k*_{эф} – константа скорости [ч⁻¹], *n* – количество атомов меди [моль] на поверхности частиц в навеске образца. Для расчета (*n*) использовали формулу (6):

$$n = (\rho_2 S_{нч} / (\rho_2 S_{нч} + \rho_1 V_{нч})) [Cu]_{РФЭС}, \quad (6)$$

где $\rho_1 = 0.139$ моль/см³ – плотность атомов Cu в объеме частиц, $\rho_2 = 2.96 \times 10^{-9}$ моль/см² – плотность атомов на поверхности грани Cu(111), [Cu]_{РФЭС} = [моль] – количество меди в навеске катализатора, установленная с помощью РФЭС, *V* и *S* – объем и площадь сферической частицы

меди, для расчета которых использовали средний радиус частиц меди, установленный с помощью ПЭМ.

Результаты расчетов привели к следующим значениям удельной активности (*A*): 62 ч⁻¹ моль⁻¹ для Cu (450, NaOH); 72 ч⁻¹ моль⁻¹ для Cu (900, NaOH) и 18 ч⁻¹ моль⁻¹ для Cu (450, NH₄OH).

Из приведенных расчетов видно, что удельная активность образцов, полученных осаждением из NaOH и содержащих на поверхности 20–30% CuO и 70–80% Cu₂O, но прокаленных при разной температуре и поэтому имеющих разный размер частиц, близка. Это свидетельствует о том, что гидрогенолиз глицерина на Cu/Al₂O₃-катализаторах одного химического состава является структурно нечувствительной реакцией. Полученные данные согласуются с результатами исследования работ [15, 16].

Удельная активность образца, полученного осаждением из NH₄OH, существенно ниже. Этот результат можно объяснить различиями в химическом составе. В сравнении с образцами Cu (450, NaOH) и Cu (900, NaOH) в образце Cu (450, NH₄OH) концентрация поверхностной фазы Cu₂O уменьшается до 47%. Если предположить, что наиболее активным центром гидрогенолиза глицерина является именно фаза оксида Cu₂O, то наблюдаемое уменьшение активности Cu (450, NH₄OH) становится вполне объяснимым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, все Cu/Al₂O₃-катализаторы показали высокую селективность образования пропиленгликоля-1,2 из глицерина (≈98%). Установлено, что активная фаза Cu/Al₂O₃-образцов, полученных осаждением с помощью NaOH, представлена 25 до 140 нм частицами, поверхность которых состоит из CuO (20–30%) и Cu₂O (70–80%). Активная фаза катализатора, полученного осаждением с помощью NH₄OH, представлена 20-нм частицами, поверхность которых состоит из CuO (53%) и Cu₂O (47%).

Катализаторы Cu (450, NaOH) и Cu (900, NaOH) с разной дисперсностью активной фазы, но близким химическим составом обладают сравнимой удельной активностью 67.5 ± 5 ч⁻¹ моль⁻¹. Следовательно, есть основания полагать, что гидрогенолиз глицерина на Cu-катализаторах является структурно-нечувствительной реакцией. Изменение химического состава Cu-катализатора за счет уменьшения поверхностной концентрации Cu₂O приводит к уменьшению активности катализатора. Так, в сравнении с Cu (450, NaOH) и Cu (900, NaOH) в образце Cu (450, NH₄OH) относительное содержание фазы Cu₂O уменьшается примерно в два раза, что приводит к уменьшению

активности Cu (450, NH₄OH) катализатора до 18 ч⁻¹ моль⁻¹.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00073) с использованием оборудования, приобретенного в соответствии с Программой развития МГУ. Авторы благодарны сотрудникам МГУ Егорову А.В. и Маслакову К.И. за помощь в исследовании образцов методами ПЭМ и РФЭС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Окружнов А.В., Сладовская О.Ю., Лыжина Н.В.* // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 19. С. 444.
2. *Ciriminna R., Pagliaro M.* Sustainable production of glycerol // in book "Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry". John Wiley & Sons, Ltd., 2016. P. 1–8.
3. *Lee C.S., Aroua M.K., Daud W.M.A.W., Cognet P., Pérès-Lucchese Y., Fabre P.-L., Reynes O., Latapie L.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 42. P. 963.
4. *Dasari M.A., Kiatsimkul P.-P., Sutterlin W.R., Suppes G.J.* // Applied Catalysis A: General. 2005. V. 281. P. 225.
5. *Barbelli M.L., Santori G.F., Nichio N.N.* // Bioresource Technology. 2012. V. 111. P. 500.
6. *Shinmi Y., Koso S., Kubota T., Nakagawa Y., Tomishige K.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2010. V. 94. P. 318.
7. *Ланин С.Н., Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Смирнов В.В., Николаев С.А., Ланина К.С., Васильков А.Ю., Фам Тиен Зунг, Белецкая А.В.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 2330 [Russian J. of Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 12. P. 2133].
8. *Tjurina L.A., Smirnov V.V., Potapov D.A., Nikolaev S.A., Esipov S.E., Beletskaya I.P.* // Organometallics. 2004. V. 23. № 6. P. 1349.
9. *Николаев С.А., Васильков А.Ю., Смирнов В.В., Тюрина Л.А.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 915 [Kinetics and Catalysis. 2005. V. 46. № 6. P. 867].
10. *Наумкин А.В., Васильков А.Ю., Волков И.О., Смирнов В.В., Николаев С.А.* // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 4. С. 445 [Inorg. Materials. 2007. V. 43. № 4. P. 381].
11. *Смирнов В.В., Ланин С.Н., Васильков А.Ю., Николаев С.А., Муравьева Г.П., Тюрина Л.А., Власенко Е.В.* // Известия АН. Серия хим. 2005. Т. 54. № 10. С. 2215 [Russian Chem. Bulletin. 2005. V. 54. № 10. P. 2286].
12. *Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I., Rostovshchikova T.N., Nikolaev S.A., Lokteva E.S., Golubina E.V.* // Gold Bulletin. 2015. V. 48. № 3. P. 119.
13. *Nikolaev S.A., Golubina E.V., Shilina M.I.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 208. P. 116.
14. *Biesinger M.C., L.W.M. Lau, Gerson A.R., Smart R.St.C.* // Applied Surface Science. 2010. V. 257. P. 887.
15. *Бухтияров В.И., Слинко М.Г.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167 [Russian Chem. Rev. 2001. V. 70. № 2. P. 147].
16. *Stakheev A.Yu., Kustov L.M.* // Applied Catalysis A: General. 1999. V. 188. P. 3.