

УДК 661.183.6:661.726547.313

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В ОЛЕФИНЫ СОЕДИНЕНИЯМИ Mg ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2018 г. Е. Е. Колесникова¹, Т. К. Обухова¹, Н. В. Колесниченко^{1, *},
Г. Н. Бондаренко¹, О. В. Арапова¹, С. Н. Хаджиев¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: nvk@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 28.04.2018 г.

Изучено влияние ультразвуковой обработки на различных стадиях модифицирования цеолита ZSM-5 магниевыми соединениями, с целью получения наноразмерного цеолита и повышения дисперсности активного элемента. Найдено, что использование ультразвуковой обработки на разных стадиях введения магния в структуру цеолита изменяет текстурные и кислотные свойства катализатора. Методами температурно-программируемой десорбции аммиака и инфракрасной спектроскопии диффузного отражения было показано, что УЗО приводит к повышению доли кислотных центров Бренстеда средней силы.

Ключевые слова: цеолитные катализаторы, модифицирование, диметилвый эфир, низшие олефины, ультразвуковая обработка.

DOI: 10.1134/S0028242118050209

Процесс конверсии метанола (МТО) в низшие олефины на кислотных цеолитных катализаторах, основанный на использовании нефтяного сырья, является быстро развивающимся промышленным процессом, разрабатываемым многими фирмами, такими как UOP/Hydro – МТО [1, 2], Lurgi – метанол в пропилен [3].

В настоящее время диметилвый эфир (ДМЭ) рассматривается как ключевой агент в превращении нефтяного сырья в олефины [4–8] и более высококипящие углеводороды.

Синтез олефинов C_2 – C_3 из ДМЭ, полученного в одну стадию из синтез-газа, имеет ряд преимуществ по сравнению с “метанольными” методами [9] благодаря более благоприятной термодинамике процесса, а также снижению энергетических и капитальных затрат на его осуществление, что повышает степень полезного использования природного газа (с 50–70% до ~80%). Широко распространенным катализатором синтеза низших олефинов из ДМЭ является цеолитный катализатор на основе ZSM-5. При создании катализаторов селективного превращения ДМЭ в низшие олефины традиционным является модифицирование их различными элементами, в результате которого меняется кислотность катализаторов и распределение продуктов превращения. Для оценки каталитических свойств весьма важно оценить об-

щую кислотность, количество и силу кислотных центров Бренстеда и Льюиса.

Сильнокислотные бренстедовские центры ответственны за образование ароматических соединений (реакция переноса водорода, приводящая к образованию кокса) и крекинг длинноцепочечного углеводородного интермедиата, во время как средние кислотные центры ответственны, в основном, за образование низших олефинов [10].

Не менее важным фактором, определяющим селективность по низшим олефинам, является размер частиц цеолитов. В последнее время большое внимание исследователей привлекают наноразмерные цеолиты, которые имеют большую площадь наружной поверхности, повышенную доступность молекулам реагентов активных центров цеолита [10–12], улучшенную диффузию олефиновых интермедиатов, приводящих к подавлению нежелательных вторичных процессов образования олигомеров и ароматических соединений [12, 13].

Во всех известных случаях используются нанокристаллиты цеолитов, синтезированные с применением дорогостоящих темплатов или по сложной методике [14–17]. При использовании промышленных образцов цеолита для получения наноразмерных частиц цеолита применяют различные механические обработки [18, 19], в том числе ультразвуковую обработку (УЗО) [20, 21]. Модифи-

цирование цеолитов различными активными металлами приводит, как правило, к возникновению неоднородностей химического и фазового составов, что отражается на свойствах катализаторов на их основе.

Для получения многокомпонентных продуктов в однофазном состоянии применяют разные методы химической гомогенизации в том числе УЗО при пропитке носителя солями активных элементов [22], что приводит к их высокодисперсному активному состоянию. В ИНХС РАН разработан способ получения низших олефинов из ДМЭ в присутствии цеолитных катализаторов на основе ZSM-5, модифицированных различными активными элементами [23, 24]. Наибольшей эффективностью в процессах конверсии в низшие олефины обладают цеолитные катализаторы ZSM-5, модифицированные магнием.

В данной работе для усовершенствования свойств катализатора было изучено влияние УЗО на различных стадиях модифицирования цеолита ZSM-5 магниевыми соединениями, с целью создания наноразмерности цеолита и повышения дисперсности активного элемента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного реагента использовали ДМЭ с чистотой 99.8% (производство ОАО НАК “Азот” г. Новомосковск). В реакции получения низших олефинов из ДМЭ исследованы образцы катализатора на основе цеолита ZSM-5, который представляет собой отечественный аналог цеолита типа ZSM-5 – цеолит высокомодульный (ЦВМ) в аммонийной форме с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 32.6$ (производство ОАО “Ангарский завод катализаторов и Органического синтеза”). Водородную форму цеолита (HZSM-5) получали прокаливанием порошка при 500°C в течение 4 ч.

Модифицирование магнием проводили методом пропитки порошка цеолита раствором соли магния тремя способами. Образец 1 получен методом пропитки прокаленного HZSM-5 водным раствором соли магния в течение суток с последующей сушкой и прокаливанием. Для получения образца 2 образец 1 подвергали УЗО в воде в течение часа. Образец 3 – предварительно прокаленный порошок цеолита, диспергированного в воде (УЗО в воде в течение часа), пропитывали раствором соли магния. Образец 4 был приготовлен пропиткой прокаленного порошка цеолита раствором соли магния при одновременной обработке смеси ультразвуком в течение часа. Все образцы после пропитки высушивали и прокаливали при 500°C в течение 4 ч.

Каталитические опыты проводили на лабораторной установке с использованием микрореак-

тора проточного типа. В качестве разбавителя ДМЭ применяли азот. Концентрация ДМЭ в исходной газовой смеси составляла 10 об. %. В проточный реактор загружали 0.5 г катализатора (фракция 0.4–0.6 мм). Далее проводили активацию катализатора в токе N_2 при 450°C в течение 1 ч. Устанавливали необходимые весовую скорость подачи реагентов ($1\text{--}3\text{ ч}^{-1}$), температуру (320°C) и давление ($\sim 1\text{ атм}$). Для установления заданной скорости подачи сырья расход газа контролировали регуляторами расхода газа РРГ-10. Газовый поток с помощью крана-дозатора подавали на анализ в хроматограф “Кристаллюкс 4000М” с пламенно-ионизационным детектором. Размеры капиллярной колонки $27.5\text{ м} \times 0.32\text{ мм} \times 10\text{ мкм}$, в качестве адсорбента использовали неполярную фазу CP-PoraPLOT Q, которая оказалась достаточно эффективной для выделения основных групп продуктов реакции (ДМЭ, CH_3OH , углеводороды $\text{C}_1\text{--}\text{C}_6$). Анализ проводили в режиме термопрограммирования ($80\text{--}200^\circ\text{C}$, скорость нагрева $10^\circ/\text{мин}$), газ-носитель – азот (скорость – 30 мл/мин). Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программы NetChromWin.

Исследование *текстурных характеристик образцов* (удельной площади поверхности, суммарного объема пор и распределения пор по размерам) осуществляли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции молекулярного азота на установке ASAP-2010 фирмы Micromeritics. Предварительно все образцы были вакуумированы при температуре 350°C до $4 \times 10^{-1}\text{ Па}$. Адсорбцию N_2 проводили при температуре 77 К .

Кислотные свойства полученных образцов исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД) на универсальном сорбционном газовом анализаторе УСГА-101 фирмы Унисит. Навеску образца ($\sim 0.1\text{ г}$ в виде фракции $0.25\text{--}0.50\text{ мм}$) помещали в кварцевый реактор, нагревали в токе гелия до температуры 250°C со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и прокаливали при этой температуре в течение 1 ч в токе гелия, после чего охлаждали до 60°C . Насыщение цеолитов аммиаком проводили в токе осушенной смеси NH_3/N_2 (1 : 1) в течение 15 мин. Для удаления физически адсорбированного аммиака образец выдерживали при 100°C в токе сухого гелия в течение 1 ч. Затем образец охлаждали до 60°C в токе осушенного гелия (скорость подачи 30 мл/мин), после чего осуществляли линейный подъем температуры в реакторе до 800°C (со скоростью 8 град/мин).

Распределение кислотных центров изучали с использованием метода инфракрасной спектроскопии диффузного отражения (ИКСДО) в режиме *in situ* [25]. Спектры регистрировали при повышенных температурах в инертной атмосфере (Ar) в режиме *in situ*. Спектры изучали в интервале температур $25\text{--}450^\circ\text{C}$ в высокотемпературной

ячейке PIKE Diffus IR, сопряженной с ИК Фурье-спектрометром VERTEX-70 "Bruker". Обработку ИК-спектров проводили в программном пакете OPUS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние способа введения магния в состав катализатора на конверсию ДМЭ приведено на рис. 1. Как видно из рисунка, большое влияние на активность магниевого катализатора оказывает способ введения магния в состав цеолита, а именно тот факт, когда УЗО была применена при модифицировании: до, после или во время обработки. Так, УЗО образца 1 (при получении образца 2) приводит к некоторому повышению активности магниевого катализатора; при этом существенно повышается его стабильность: падение активности во времени происходит не так сильно. УЗО HSZM-5 до введения магния в его структуру (образец 3) приводит к значительному снижению конверсии ДМЭ в первый момент времени и резкому ее снижению в течение опыта. В случае введения магния в процессе УЗО (образец 4), также наблюдается снижение активности катализатора по сравнению со стандартным, однако, этот образец работает более стабильно, чем образец 3.

Таким образом, наилучшие результаты были получены на образце катализатора, когда УЗО была проведена после введения магния в структуру цеолита (образец 2), и этот образец работает стабильно в течение 4-х ч.

В табл. 1 приведено распределение продуктов реакции превращения ДМЭ в олефины после 2 ч работы катализатора. Небольшое повышение се-

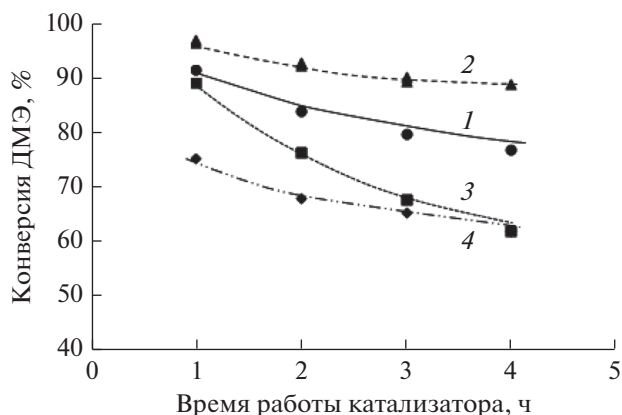


Рис. 1. Зависимость конверсии ДМЭ от времени работы катализатора Mg-HZSM-5 с/без обработки ультразвуком. $T = 320^{\circ}\text{C}$, $P = 0.1$ МПа, $W_{\text{ДМЭ}} = 1$ ч⁻¹, исходная смесь: 10% ДМЭ + N₂, содержание магния 1.0 мас. %. 1 – образец 1, 2 – образец 2, 3 – образец 3; 4 – образец 4.

лективности по олефинам C₂–C₄ (74.4 мас. %) было получено на образце 2. Примерно столько же образуется на катализаторе Mg-HZSM-5, приготовленном по стандартной методике без предварительной обработки ультразвуком.

Введение магния до или в процессе УЗО приводит к некоторому снижению селективности по олефинам C₂–C₄. Анализ полученных данных показывает, что УЗО оказывает также влияние на распределение продуктов. Так, на образце 2 образовалось несколько больше бутиленов, однако, содержание алканов не уменьшилось. Что касается образования метанола, то УЗ обработка ката-

Таблица 1. Влияние УЗО на каталитические свойства Mg (1%)ZSM-5 в конверсии ДМЭ

Катализатор	Селективность по продуктам, мас. %						$\Sigma C_2-C_4=$	$C_2=/C_3=$
	C ₂ =	C ₃ =	$\Sigma C_4=$	алканы C ₁ -C ₄	УВ C ₅ -C ₆	метанол		
Образец 1	33.2	26.2	14.4	20.9	13.5	2.2	73.8	1.3
Образец 2	33.7	24.8	15.9	20.7	11.6	1.9	74.4	1.4
Образец 3	30.9	27.7	11.9	14.7	8.2	11.9	70.5	1.1
Образец 4	32.1	28.0	11.4	15.8	10.1	9.9	71.5	1.2

$T = 320^{\circ}\text{C}$, $P = 0.1$ МПа, $W_{\text{ДМЭ}} = 1$ ч⁻¹, исходная смесь: 10% ДМЭ + N₂, содержание магния 1.0 мас. %. Данные приведены за второй час работы катализатора.

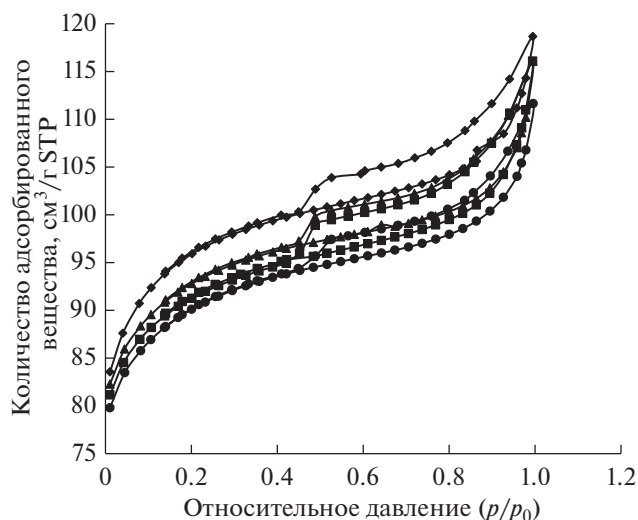


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота катализаторов Mg-HZSM-5 с/без УЗО: —●— образец 1, —▲— образец 2, —■— образец 3, —◆— образец 4.

лизатора приводит к его снижению только в случае образца 2. Во всех других случаях наблюдается резкое повышение содержания (в 4–4.5 раза) метанола в продуктах реакции.

Таким образом, способ введения магния в состав цеолитного катализатора под действием УЗО

промышленного образца цеолита оказывает существенное влияние на свойства катализатора на его основе, что, по всей видимости, связано с изменением текстурных и кислотных свойств исходного цеолита под действием УЗО.

На рис. 2 приведены изотермы низкотемпературной адсорбции азота образцов Mg (1.0 мас. %)-ZSM-5. Все образцы Mg (1.0 мас. %)-ZSM-5 независимо от метода введения магния характеризуются классической изотермой цеолитов, имеющих микронный и субмикронный размер кристаллов с малым количеством мезопор. Наблюдается выраженный горизонтальный участок гистерезиса адсорбции в области $0.4-1 p/p_0$, указывающий на наличие мезопор, сообщающихся с окружающей средой через микропоры.

Анализ параметров пористой структуры образцов (табл. 2) показывает, что УЗО повышает площадь внешней поверхности и объем мезопор. При этом способ введения магния в состав катализатора оказывает влияние на текстурные свойства катализатора. Наибольший рост площади внешней поверхности и объема мезопор наблюдается для образца 4.

Результаты температурно-программируемой десорбции аммиака для всех образцов катализатора Mg-HZSM-5 приведены в табл. 3.

Для удобства рассмотрения и обсуждения экспериментальных данных количество десорбированного аммиака до 350°C относят к слабым и

Таблица 2. Характеристики пористой структуры цеолитных катализаторов, модифицированных магнием с/без УЗО обработки

Катализатор	ВЕТ, м ² /г	$V_{\text{общ}}$, см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	Размер пор, нм
Образец 1	282	0.161	0.110	0.051	2.30
Образец 2	288	0.166	0.113	0.053	2.30
Образец 3	284	0.166	0.112	0.054	2.34
Образец 4	299	0.172	0.115	0.057	2.30

Таблица 3. Распределение количества десорбированного аммиака по температурам

Катализатор Mg-HZSM-5	Распределение количества десорбированного аммиака, мкмоль/г			Соотношение I/II
	I (<350°C)	II (>350°C)	всего	
Образец 1	715	375	1090	1.9
Образец 2	739	387	1126	1.9
Образец 3	741	412	1153	1.8
Образец 4	814	523	1337	1.6

средним, а выше 350°C – к сильным кислотным центрам.

Метод ТПД аммиака показывает преимущественное содержание кислотных центров средней силы для всех образцов катализатора, при этом УЗО образца 1 на любой стадии модифицирования магнием существенно повышает общую кислотность. Однако, отношение I/II не изменяется. На долю средних кислотных центров большое влияние оказывает способ введения магния. Так, введение магния после или вовремя УЗО значительно снижает долю средних кислотных центров, при этом доля сильных кислотных центров повышается. Метод ТПД аммиака фиксирует кислотность по способности удерживать аммиак сильными кислотными центрами при более высоких температурах, а центрами средней силы при более низких температурах, при этом природа кислотных центров (БКЦ или ЛКЦ), адсорбирующих аммиак, не учитывается. Конверсия ДМЭ идет на БКЦ [10].

Для оценки кислотной силы БКЦ в четырех образцах катализаторах был использован метод высокотемпературной ИК-спектроскопии диффузного отражения *in situ* (ИКСДО) в области поглощения 3500–3800 см⁻¹, принадлежащем валентным колебаниям связей –ОН в составе БКЦ [26–28].

На рис. 3 показаны ИК-спектры всех четырех образцов катализаторов Mg-ZSM-5, приготовленных в разных условиях нанесения магния при использовании УЗО, зарегистрированные в одинаковых условиях при температуре 450°C (температура активации катализатора). На основании литературных данных полоса 3600 см⁻¹ соответствует ν_{OH} в составе сильных БКЦ, две полосы 3664 и 3895 см⁻¹ принадлежат ν_{OH} в составе БКЦ средней силы и к слабым БКЦ относится полоса от изолированных ν_{OH} при 3795 см⁻¹. Все указанные полосы были использованы как аналитиче-

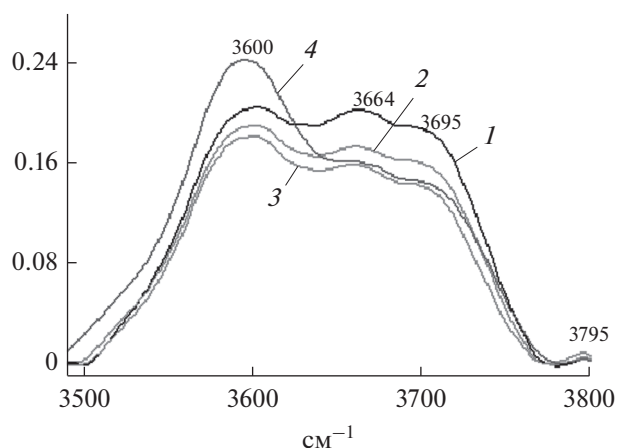


Рис. 3. ИК-спектры четырех образцов катализаторов Mg-ZSM-5, зарегистрированные при 450°C в аргоне: 1 – образец 1, 2 – образец 2, 3 – образец 3, 4 – образец 4.

ские для расчета состава кислотных центров изученных катализаторов.

Для проведения расчета состава кислотных центров все спектры были приведены к одинаковой базовой линии, и аналитические полосы нормированы по полосе 1850 см⁻¹, проявляющейся во всех спектрах цеолитов MFI и имеющей одинаковую относительную интенсивность к полосе от каркасных связей Si–O–Si при 1000–1100 см⁻¹, что дает основание для использования полосы 1850 см⁻¹ в качестве внутреннего стандарта при оценке относительных интенсивностей аналитических полос от ν_{OH} БКЦ. В табл. 4 представлены результаты расчета состава БКЦ разной силы с использованием относительных интенсивностей соответствующих ν_{OH} .

Суммарная относительная интенсивность полос ($I_{3664+3695\text{ см}^{-1}}$) от БКЦ средней силы оказыва-

Таблица 4. Распределение состава БКЦ различной силы с использованием ИК спектров

Катализатор	Содержание БКЦ (% , 320°C)		Соотношение I/II	
	средней силы (3664 + 3695 см ⁻¹) I	сильных (3600 см ⁻¹) II	450°C	320°C*
Образец 1	60.5	39.5	1.7	1.5
Образец 2	63.0	37.0	2.0	1.7
Образец 3	60.0	40.0	1.7	1.5
Образец 4	54.5	45.5	1.3	1.2

* Остывание от 450 до 320°C.

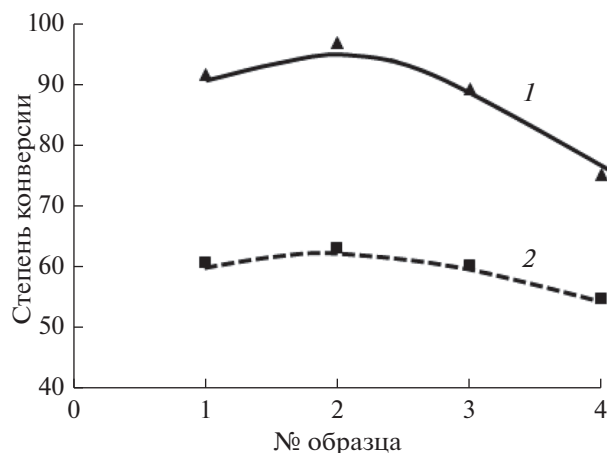


Рис. 4. Зависимость конверсии ДМЭ за 1 ч работы образцов катализаторов 1–4 и содержания БКЦ средней силы по данным ИКСДО: 1 – конверсия ДМЭ, %; 2 – содержание БКЦ средней силы по ИК ($T = 320^\circ\text{C}$), %.

ется значительно больше относительной интенсивности полосы 3600 см^{-1} от сильных БКЦ, что находится в хорошем соответствии с ТПД аммиака (табл. 4). Сопоставление зависимости изменения конверсии ДМЭ в первый час работы катализатора и содержания БКЦ средней силы в разных образцах катализаторов, представлено на рис. 4. Из рисунка видно, что с повышением доли средних кислотных центров увеличивается конверсия ДМЭ.

При этом наибольшую активность в превращении ДМЭ в олефины проявляют БКЦ средней силы. Обработка УЗО цеолита, уже пропитанного солью магния, способствует сохранению БКЦ средней силы и, напротив, снижает содержание сильных БКЦ. Предварительное использование УЗО цеолита и дальнейшая его пропитка солью магния (образец 3) мало влияет на состав БКЦ по сравнению с исходным Mg-ZSM-5 (образец 1). Использование УЗО одновременно с модификацией цеолита магнием снижает количество БКЦ средней силы и значительно увеличивает содержание сильных БКЦ. По всей видимости, условия приготовления образца 2 приводит к снижению содержания ЛКЦ. Из данных табл. 3 и 4 видно, что значения I/II, полученные методом ТПД выше, чем те же значения, полученные методом ИКСДО. При этом наименьшее различие в этих соотношениях наблюдаются для образца 2 при $T = 350^\circ\text{C}$, из чего следует, что именно для этого катализатора вклад ЛКЦ в оценку силы кислотных центров значительно меньше.

Таким образом, применение УЗО на разных стадиях введения магния в структуру цеолита изменяет текстурные и кислотные свойства катали-

затора. Образцы 3 и 4 обладают большей долей сильно кислотных центров, которые способствуют протеканию реакции переноса водорода и крекинга, что, в конечном счете, приводят к более быстрой дезактивации катализатора.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen J.Q., Bozzano A., Glover B., Fuglerud T., Kvisle S.* // Catal. Today. 2005. № 106. P. 103.
2. *Tian P., Wei Y., Ye M., Liu Z.* // ACS Catal. 2015. № 5. P. 1922.
3. *Wang F., Zhang W., Yong X., Luo C.* // Pet. Proc. Petrochem. 2014. № 45. P. 46.
4. *Olsbye U., Svella S., Bjorgen M., Beato P., Janssens T.V., Joensen F., Bordiga S., Lillerud K.P.* Angew. // Chem. Int. Ed. Engl. 2012. V. 51. № 24. P. 5810.
5. *Kumar P., Thybaut J.W., Marin G.B., Svella S., Olsbye U.* // Ind. and Eng. Chem. Research. 2013. V. 52. № 4. P. 1491.
6. *Takahashi A., Xia W., Wu Q., Furukawa T., Nakamura I., Shimada H., Fujitani T.* // Appl. Catal. A: General. 2013. V. 467. № 2. P. 380.
7. *Biryukova E.N., Goryainova T.I., Kulumbegov R.V., Kolesnichenko N.V., Khadzhiiev S.N.* // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 49.
8. *Khadzhiiev S.N., Kolesnichenko N.V., Khivrich E.N., Kolesnikova E.E., Batova T.I.* // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 4. P. 225.
9. *Cai G., Liu Z., Shi R., He Ch., Yang L., Sun Ch., Chang Y.* // Appl. Catalysis A: General. 1995. V. 125. P. 29.
10. *Khanmohammadi M., Amani Sh., Garmarudi A. Bagheri., Niaei A.* // Chinese J. of Catalysis. 2016. № 37. P. 325.
11. *Baghbanian S.M., Rezaei N., Tashakkorian H.* // Green Chem. 2013. V. 15. № 12. P. 3446.
12. *Xu Y., Song Y., Suzuki Y., Zhang Z.-G.* // Catal. Science & Techn. 2013. V. 3. № 10. P. 2769.
13. *Rownaghi A.A., Rezaei F., Hedlund J.* // Catal. Commun. 2011. № 14. P. 37.
14. *Wang X.D., Wang Ya.J., Yang W.L.* // Acta Chim. Sinica. 2003. V. 63. № 3. P. 354.
15. *Уиллис Р.Р., Кюль Д.Е., Бенин А.И.* // Патент РФ № 2377180. 2009.
16. *Vuong G.T., Do T.O.* // Micropor. & Macropor. Materials. 2009. V. 120. № 3. P. 310.
17. *Hu Y., Liu C., Zhang Y., Ren N., Tang Y.* // Micropor. & Macropor. Materials. 2009. V. 119. № 1–3. P. 306.
18. *Kazantseva L.K., Yusupov T.S., Lygina T.Z., Shumskaya L.G., Tsyplakov D.S.* // Glass & Ceramics. 2014. V. 70. № 9–10. P. 9.
19. *Белая Л.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П.* // Катализ в промышленности. 2009. № 3. С. 12.

20. Колесниченко Н.В., Яшина О.В., Ежова Н.Н., Бондаренко Г.Н., Хаджиев С.Н. // Журн. физической химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 115.
21. Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N., Yashina O.V. // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 9. P. 827.
22. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 2. С. 147.
23. Kolesnichenko N.V., Yashina O.V., Markova N.A., Biryukova E.N., Goryainova T.I., Kulumbegov R.V., Khadzhiyev S.N., Kitaev L.E., Yushchenko V.V. // Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. № 1. P. 42.
24. Kolesnichenko N.V., Goryainova T.I., Biryukova E.N., Yashina O.V., Khadzhiyev S.N. // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 55.
25. Kolesnichenko N.V., Bukina Z.M., Kurumov S.A., Peryshkina E.G., Khadzhiyev S.N., Kitaev L.E. // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 9. P. 812.
26. Jacobs P.A. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1982. V. 24. P. 415.
27. Ch. Peuker. // J. of Molecular Structure. 1995. V. 349. P. 317.
28. Jacobs P.A., Mortier W.J., Uytterhoeven J.B. // Inorg. Nucl. Chem. 1978. V. 40. P. 1919.