

УДК 661.183.6:661.726;547.313

КОМПОЗИТЫ РОДИЙ*ХИТОЗАН, НАНЕСЕННЫЕ НА Mg-HZSM-5, В КОНВЕРСИИ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ

© 2018 г. Н. В. Колесниченко¹, *, Е. Е. Колесникова¹, Т. К. Обухова¹, Г. Н. Бондаренко¹

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

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

Поступила в редакцию 10.05.2018 г.

Изучены каталитические свойства композитных каталитических систем на основе цеолита HZSM-5, модифицированных магнием, родием и хитозаном. Введение композита родий*хитозан оказывает существенное влияние на каталитические свойства цеолитного катализатора, значительно повышая его активность и стабильность. Методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения (ИКСДО) найдено, что использование хитозана приводит к снижению общей кислотности цеолитного катализатора в основном за счет уменьшения количества сильных БКЦ. Показано, что предварительная обработка Mg–Rh*хитозан–HZSM-5 синтез-газом приводит к увеличению стабильной работы катализатора.

Ключевые слова: композитные катализаторы, цеолитные катализаторы, цеолиты, диметиловый эфир, низшие олефины.

DOI: 10.1134/S0028242118060059

Процесс конверсии диметилового эфира (ДМЭ) в низшие олефины является ключевой стадией технологии GTL (“gas-to-liquid”) по превращению природного и попутного нефтяных газов в ценные углеводороды (УВ), в частности, в низшие олефины или в компоненты моторных топлив [1, 2]. Эффективными катализаторами конверсии ДМЭ в низшие олефины являются цеолитные катализаторы, модифицированные различными металлами [3, 4]. Каталитические системы на основе биметаллических композиций (в качестве второго компонента может выступать любой из благородных металлов) отличаются более высокой активностью, селективностью, а также устойчивостью к дезактивации, что обусловлено формированием совместных фаз и, соответственно, проявлением геометрической (“разбавление” модификатором соседних атомов металла) составляющей взаимодействия благородного металла и элемента-модификатора.

В литературе отсутствуют корреляции, устанавливающие связь между условиями приготовления таких систем с их свойствами применительно к конверсии ДМЭ в низшие олефины. Каталитические свойства цеолитных катализаторов напрямую связаны с природой модифицирующего элемента, при этом изменяется не только кислотность катализатора, но и распределение Бренстовских центров по силе, что сказывается на селективности катализатора. Так, по сравнению с цеолитом, модифицированным магнием, введение

родия в состав цеолита приводит к снижению содержания метанола и повышению содержания пропилена [5, 6]. Состав и структура активного компонента катализатора, а также степень проявления эффекта модифицирования сильно зависят от способа приготовления образцов, в частности, от условий их термообработки и природы предшественника активного компонента.

Внедрение частиц каталитически активного металла (Rh) в цеолитную матрицу можно проводить, используя полимеры как подложку для активного компонента. Последующая термическая обработка катализатора приводит к тонкодисперсному распределению активных каталитических центров [7].

В данной работе приведены результаты по изучению особенностей формирования активных центров Mg–Rh*хитозан–HZSM-5 при различных способах их приготовления и установлению корреляций между структурным состоянием катализатора и кинетическими характеристиками процесса – активностью и направлением протекания реакций для конверсии ДМЭ в низшие олефины. Для дисперсного нанесения родия в данной работе был использован хитозан (водорастворимый и кислоторастворимый).

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 цеолита Mg, Rh и хитозаном проводили поэтапно. Сначала вводили Mg методом безостаточной пропитки порошка цеолита HZSM-5 из водного раствора соли $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ при комнатной температуре с последующей сушкой и прокаливанием при 500°C в течение 4 ч. На готовый Mg–HZSM-5 образец Rh и хитозан вводили разными методами:

Образец 1: к Mg–HZSM-5 добавляли предварительно подготовленную суспензию из растворенного в чистой или подкисленной уксусной кислотой воде хитозана и оставляли на сутки при комнатной температуре периодически перемешивая, далее к полученной смеси добавляли водный раствор RhCl_3 и оставляли на сутки, затем образец высушивали и прокаливали при 500°C в течение 4 ч.

Образец 2: готовили аналогично образцу 1 с той лишь разницей, что после стадии нанесения хитозана образец высушивали и прокаливали при 500°C в течение 4 ч, Rh наносили аналогичным образом.

Образец 3: к Mg–HZSM-5 добавляли предварительно подготовленную суспензию из растворенных в чистой или подкисленной уксусной кислотой воде хитозана и RhCl_3 , полученную смесь оставляли на сутки при комнатной температуре, затем образец высушивали и прокаливали при 500°C в течение 4 ч.

Расчетное содержание Mg в готовом катализаторе — 1.0 мас. %, Rh — 0.1 мас. %, хитозана водорастворимого (в/р) или кислоторастворимого (к/р) 2–7%. В эксперименте использовали фракцию катализатора 0.4–0.63 мм, которую получали путем механического измельчения таблеток.

Эксперименты проводили на лабораторной установке с использованием микрореактора проточного типа. В качестве разбавителя ДМЭ использовали 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 или синтез-газа при 400°C в течение 1 ч. Устанавливали необходимые весовую скорость подачи реагентов ($1\text{--}3\text{ ч}^{-1}$), температуру (320°C) и давление (~ 1 атм). Для установления заданной скорости подачи сырья расход газа контролировали регуля-

торами 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 SP-roraplot Q, которая оказалась достаточно эффективной для выделения основных групп продуктов реакции (ДМЭ, CH_3OH , УВ $\text{C}_1\text{--}\text{C}_6$). Анализ проводили в режиме термопрограммирования ($80\text{--}200^\circ\text{C}$, скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$), газ-носитель — азот (скорость — 30 мл/мин). Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программы NetChrom-Win. Активацию катализаторов проводили в азоте или в синтез-газе с соотношением $\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1$ в течение 30 мин при $T = 400^\circ\text{C}$.

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

Распределение кислотных центров изучали с использованием метода ИКСДО в режиме *in situ* [8]. 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”. Спектр записывали в непрерывном режиме в течение 5 мин, 194 сканирования/спектр с разрешением 2 см^{-1} в диапазоне $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Обработку ИК-спектров проводили в программном пакете OPUS-7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние высокотемпературной обработки на состояние хитозана в полученных катализаторах было изучено методом ИК-спектроскопии. На рис. 1 приведены спектры кислото- и водорастворимых хитозанов до и после нагревания до 500°C . Спектры исходных водо- и кислото-растворимых хитозанов имеют интенсивные полосы в области 1030 см^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$), 3450 см^{-1} (ν_{OH} и $\nu_{\text{N-H}}$), полосы средней интенсивности в области $1650\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$ и δ_{NH_2}), которые хорошо соответствуют структуре полисахарида с боковыми амино- и амидогруппами. Различия наблюдаются только в том, что в водорастворимой форме присутствует полоса 1512 см^{-1} от карбоксилат-иона. После прогрева хитозана до 500°C спектры хитозанов (рис. 1) сильно меняются и отличаются между собой. В спектре водорастворимого хитозана (рис. 1б) прояв-

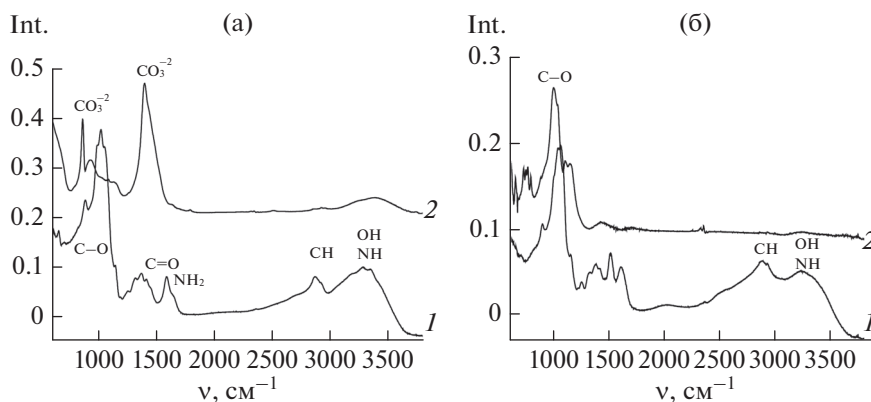


Рис. 1. ИК-спектры (а) кислоторастворимого хитозана и (б) водорастворимого хитозана: 1 – до прокаливания; 2 – после прокаливания при 500°C.

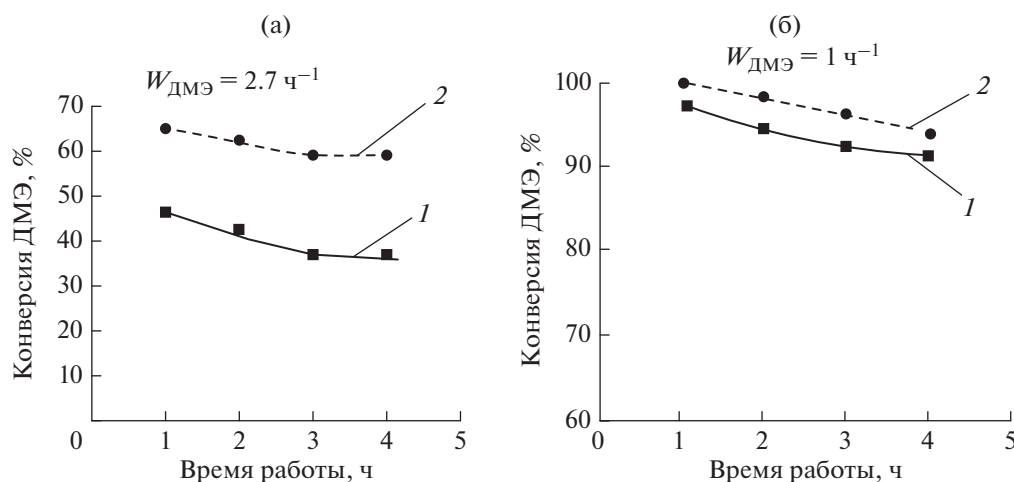


Рис. 2. Зависимость конверсии ДМЭ от времени работы катализатора (1) Mg–Rh*хитозан(в/р) и (2) Mg–Rh*хитозан(к/р)–HZSM-5. $T = 320^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм.

ляется достаточно интенсивная полоса 1005 см^{-1} от связей С–О и очень слабые полосы 1485 и 890 см^{-1} от карбонат-иона. В спектре кислоторастворимого хитозана полосы от карбонат-иона проявляются очень интенсивно, а полосы от связей С–О (1000 см^{-1}), напротив, очень слабые. Связи –ОН и N–H (3400 – 3500 см^{-1}) в спектрах прогретого хитозана проявляются очень слабо, особенно для водорастворимого образца. Из полученных спектральных данных следует, что прогревание хитозана до 500°C приводит к его разложению до углекислого газа и воды. При этом в кислотно-растворимом хитозане, по всей видимости содержащей значительное количество катионов аммония, реализуются карбонат-анионы, в то время как в водо-растворимом хитозане доля карбонат-ионов ничтожно мала.

Катализаторы были исследованы в конверсии ДМЭ в низшие олефины (рис. 2) при двух массовых скоростях $W_{\text{ДМЭ}} = 1\text{ ч}^{-1}$ и 2.7 ч^{-1} . Образцы катализа-

тора при весовой скорости подачи $W_{\text{ДМЭ}} = 1\text{ ч}^{-1}$ показывают высокую активность (90 – 100%) и селективность по низшим олефинам (72 – $78\text{ мас. } \%$) при примерно одинаковых значениях селективности образования всех продуктов. При $W_{\text{ДМЭ}} = 2.7\text{ ч}^{-1}$ происходит значительное снижение конверсии ДМЭ, особенно в случае водорастворимого хитозана. При этом значительно снижается селективность по низшим олефинам для обеих каталитических систем и в разы повышается содержание метанола в продуктах реакции.

Следует отметить интересный факт, что с повышением массовой скорости подачи ДМЭ существенно снижается содержание этилена (табл. 1). Для дальнейшего исследования был выбран кислоторастворимый хитозан (к/р).

Первоначально было исследовано влияние способа введения родия с хитозаном в состав катализатора на его свойства. Способ введения Rh-хитозан

Таблица 1. Влияние природы хитозана на каталитические свойства Mg–Rh*хитозан–HZSM-5

Образец	Селективность, мас. %					$\Sigma C_2-C_4=$	$C_2=/C_3=$
	$C_2=$	$C_3=$	$C_4=$	алканы	метанол		
$W_{DMЭ} = 1.0 \text{ ч}^{-1}$							
Mg–Rh*хитозан(в/р)–HZSM-5	33.1	25.4	15.1	16.9	6.3	73.7	1.3
Mg–Rh*хитозан(к/р)–HZSM-5	37.6	25.9	15.7	16.3	2.5	78.6	1.5
$W_{DMЭ} = 2.7 \text{ ч}^{-1}$							
Mg–Rh*хитозан(в/р)–HZSM-5	17.5	22.1	9.0	8.2	40.0	48.6	0.8
Mg–Rh*хитозан(к/р)–HZSM-5	17.8	25.5	12.0	12.5	28.7	55.4	0.7

Условия: $T = 320^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ атм}$, исходная смесь: 10.0 об. %. ДМЭ + 90.0 об. %. N_2 . Данные приведены за 3-й час работы катализатора.

описан в экспериментальной части. Полученные данные приведены на рис. 3. Данные сопоставлены с исходным Mg–HZSM-5 и Mg–HZSM-5, обработанным хитозаном (Mg*хитозан–HZSM-5) и Mg–Rh–HZSM-5 (без хитозана).

Введение полимерной матрицы в состав катализатора Mg–HZSM-5 приводит к снижению конверсии и резкому падению его стабильности. Скорее всего, это происходит за счет блокирования БКЦ карбонат-анионами, оставшихся после разложения хитозана.

При нанесении родия на Mg*хитозан–HZSM-5 (образец 3) активность катализатора существенно увеличивается при резком возрастании стабильности. Активность катализатора существенно зависит от способа нанесения Rh*хитозан (табл. 2). Раздельное нанесение хитозана и родия (образец 1) приводит к значительному повышению конверсии ДМЭ и стабильности катализатора. При этом активность катализатора не зависит от того, в какой

момент нанесен родий в состав катализатора с хитозаном (образцы 1 и 2). Следует отметить тот факт, что введение родия в состав катализатора методом пропитки из водного раствора не приводит к изменению активности катализатора Mg–Rh–HZSM-5.

Селективность по олефинам C_2-C_4 у всех испытанных образцов (при одинаковой конверсии 93–95%), в том числе у исходного магниевого катализатора, равна 74–79 мас. %. Содержание метанола на всех образцах, кроме Mg*хитозан–HZSM-5, практически одинаковое и наблюдается тенденция к его увеличению со временем.

Исследовано влияние содержания хитозана, водимого в состав катализатора (2 и 7 мас. %) для образца 1. Установлено, что активность и селективность катализатора с различным исходным содержанием хитозана не зависит от концентрации хитозана при приготовлении катализатора.

С целью установления причин резкого отличия активности и стабильности образцов 1 и 2, содержащих хитозан, и катализатора Mg–Rh–HZSM-5 (без хитозана) данные образцы катализаторов были исследованы методом ИКСДО. Как было показано ранее [9], в ИК-спектрах цеолитных катализаторов, зарегистрированных в токе аргона при температуре 320–350°C проявляются полосы, ответственные за БКЦ разной силы: в области 3590–3610 см^{-1} лежат полосы от ОН групп в составе сильных кислотных центров, в области 3640–3680 см^{-1} – полосы от БКЦ средней силы и в области 3720–3750 см^{-1} полосы от слабых БКЦ. Кроме того, проявление в спектре одной или нескольких полос в области 3200–2800 см^{-1} является признаком присутствия на поверхности катализатора гидроксониевых катионов – H_3O^+ .

На рис. 4а приведены спектры для образцов 1 и 2 катализаторов и катализатора Mg–Rh–HZSM-5, не содержащего хитозан. Проанализировав распределение кислотных центров на поверхности катализаторов, можно выделить центры, ответственные за превращение ДМЭ в олефины. В спектрах

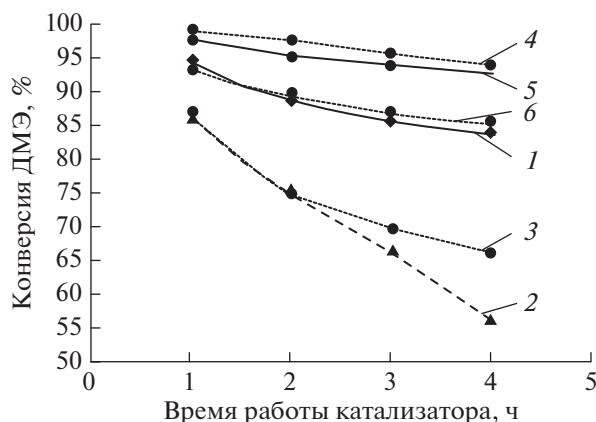


Рис. 3. Зависимость конверсии ДМЭ от времени работы катализаторов: 1 – Mg–HZSM-5; 2 – Mg*хитозан–HZSM-5; 3 – Mg–Rh–HZSM-5; 4 – образец 1; 5 – образец 2; 6 – образец 3. Условия: $T = 320^\circ\text{C}$, $W_{DMЭ} = 1 \text{ ч}^{-1}$, исходная смесь: 10.0 об. %. ДМЭ + 90.0 об. %. N_2 .

Таблица 2. Влияние последовательности действий при модифицировании цеолитного катализатора Rh и хитозаном на свойства системы Mg–Rh–HZSM-5

Катализатор	Селективность, мас. %					$\Sigma C_2-C_4=$	$C_2=/ C_3=$
	$C_2=$	$C_3=$	$C_4=$	алканы	метанол		
Образец 1	33.5	22.8	15.8	20.5	3.4	72.2	1.5
Образец 2	34.5	26.0	15.0	16.3	6.5	74.7	1.3
Образец 3	34.5	27.7	13.5	15.1	6.9	75.8	1.2
Mg*хитозан–HZSM-5	31.1	28.7	10.5	8.6	18.5	70.3	1.1
Mg–HZSM-5	33.4	27.7	13.7	18.6	2.1	74.9	1.2

Условия: $T = 320^\circ\text{C}$, $P = 0.1$ МПа; исходная смесь: 10.0 об. % ДМЭ + 90.0 об. % N_2 , $W_{\text{ДМЭ}} = 1.0$ ч⁻¹. Данные приведены за 3-й час работы катализатора.

всех трех катализаторов с области поглощения –ОН-групп проявляются 4 полосы поглощения, ответственные за кислотные центры разной силы. Для проведения расчета состава кислотных центров все спектры были приведены к одинаковой базовой линии, а аналитические полосы отформатированы по полосе 1850 см^{-1} . Эта полоса присутствует в спектрах любых цеолитов MFI-структуры, имеющей одинаковую относительную интенсивность к полосе от каркасных связей Si–O–Si при $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, что дает основание для использования полосы 1850 см^{-1} в качестве внутреннего стандарта при оценке относительных интенсивностей аналитических полос от $\nu_{\text{ОН}}$ БКЦ. В табл. 3 представлены результаты расчета состава БКЦ разной силы с использованием относительных интенсивностей соответствующих полос в ИКСДО.

Данные, представленные в табл. 3 и на рис. 4а и 4б, показывают, что наиболее эффективно работающий на превращение ДМЭ в олефины об-

разец 1 содержит максимальное количество поверхностных БКЦ средней силы. При этом содержание сильных БКЦ на поверхности этого образца ниже, чем на образце 2 и, тем более, на поверхности катализатора, приготовленного без использования хитозана. Таким образом, использование хитозана для получения цеолитного катализатора, модифицированного Mg и Rh, снижает общую кислотность катализатора за счет уменьшения количества сильных БКЦ.

Хитозаны, прокаленные до 500°C (см. рис. 1), содержат в своем составе карбонатные катионы; причем именно в кислоторастворимых хитозанах использованных для приготовления образцов 1 и 2, остается значительное количество карбонатных анионов.

Легко представить, что карбонат-анион легко будет блокировать сильные БКЦ, делая их недоступными в процессе превращения ДМЭ (по схеме 1); при этом БКЦ средней силы, в состав кото-

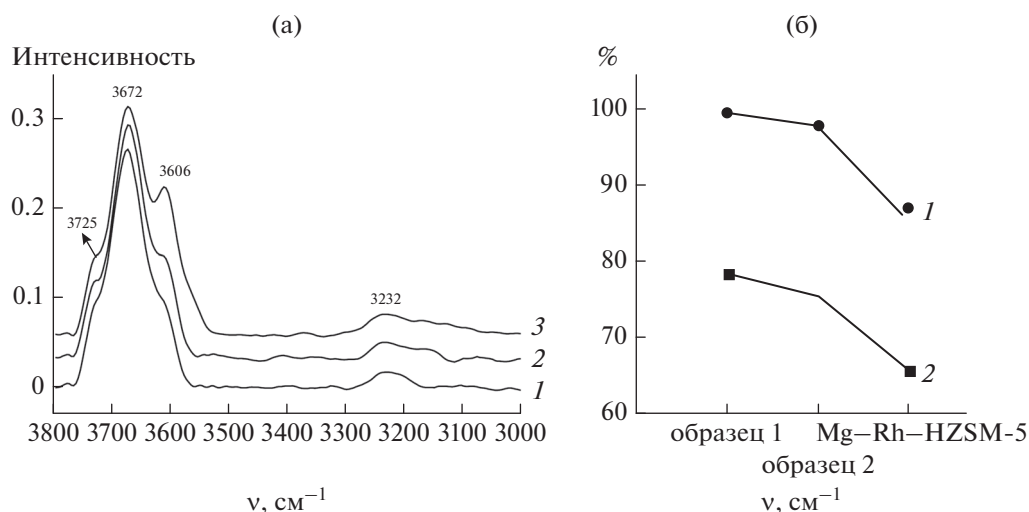


Рис. 4. (а) Спектры ИКСДО трех катализаторов, зарегистрированные при 320°C в токе аргона: 1 – образец 1, 2 – образец 2, 3 – Mg–Rh–ZSM-5; (б) Сравнение конверсии ДМЭ на различных катализаторах за первый час работы (1) и содержания БКЦ средней силы для этих катализаторов по данным ИКСДО (2).

Таблица 3. Содержание кислотных центров на поверхности цеолитных катализаторов при температуре 320°C

Катализатор	Содержание кислотных центров, %			
	слабые 3725 см ⁻¹	средней силы 3672 см ⁻¹	сильные 3606 см ⁻¹	H ₃ O ⁺ 3232 см ⁻¹
Образец 1	9	78	10	3
Образец 2	8	75	14	3
Mg–Rh–HZSM-5	8	66	22	4

рых входят ассоциированные ОН-группы с меньшими положительными зарядами на атомах водорода, не могут взаимодействовать с карбонат-анионами. Поэтому относительное содержание БКЦ средней силы, которые согласно литературным данным [10] играют основную роль в процессе превращения ДМЭ в олефины, становится больше на поверхности катализаторов, приготовленных в присутствии хитозана. При этом способ приготовления образца 1, когда хитозан нанесен в процессе пропитки без последующей стадии выпаривания и прокаливания, по всей видимости, способствует сохранению на поверхности катализатора большего количества отрицательных карбонат-ионов по сравнению со способом приготовления образца 2, когда после нанесения хитозана образец высушивали и прокаливали. Это следует из большего содержания сильных БКЦ в образце 2 по данным ИКСДО и меньшей эффективности этого катализатора.

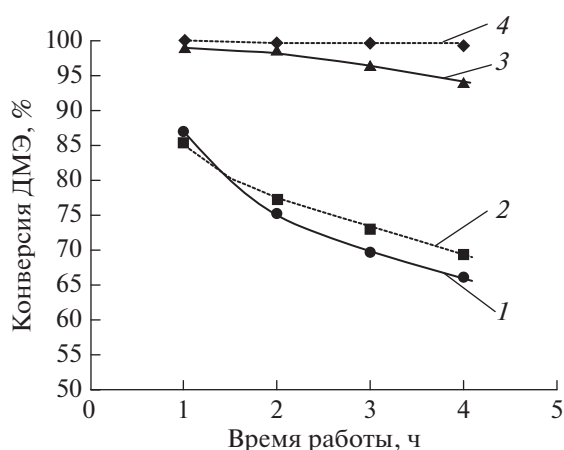


Рис. 5. Влияние способа предварительной обработки родий-содержащих катализаторов на конверсию ДМЭ ($T = 320^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм, $W_{\text{ДМЭ}} = 1$ ч⁻¹): 1 – Mg–Rh–HZSM-5 (N₂); 2 – Mg–Rh–ZSM-5 (си-газ); 3 – Mg–Rh*хитозан–HZSM-5 (N₂); 4 – Mg–Rh*хитозан–HZSM-5 (си-газ).

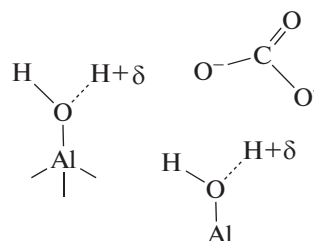


Схема 1. Взаимодействие карбонат-иона с БКЦ цеолита.

Для эффективного проведения процесса конверсии ДМЭ в низшие олефины необходимо не только подобрать активные и селективные катализаторы, но и исследовать влияние активации используемого катализатора. На двух образцах катализаторов Mg–Rh–HZSM-5 и Mg–Rh*хитозан–HZSM-5 было изучено влияние предобработки на их каталитические свойства. Предобработка проводилась в токе азота и синтез-газа (Си-газ) при $T = 400^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, результаты представлены на рис. 5.

Как видно из рис. 5, если для Mg–Rh–HZSM-5 переход на синтез-газ практически не оказывает влияния на активность катализатора, то для Mg–Rh*хитозан–HZSM-5 существенно повышается его стабильность. При этом селективность по низшим олефинам остается на уровне 72–75%, однако, при предварительной обработке синтез-газом Mg–Rh–хитозан–HZSM-5 не наблюдается образование метанола.

Таким образом, введение композита родий*хитозан оказывает существенное влияние на каталитические свойства цеолитного катализатора, значительно повышая его активность и стабильность. Это, скорее всего, связано не только с изменением кислотности катализатора, но и с более дисперсным распределением родия по сравнению с цеолитным катализатором без хитозана.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pérez-Uriarte P, Gamero M, Ateka A, Díaz M, Aguayo A.T, Bilbao J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. Т. 55. P. 1513.
2. *Haw J.F., Song W.G., Marcus D.M., Nicholas J.B.* // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 317.
3. *Stoker M.* // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. V. 29. P. 3.
4. *Idris A. Bakarea, Oki Murazaа, Mohammed A. Sanhoo-ba, Koji Miyakeb, Yuichiro Hirotab, Zain H. Yamanía, Norikazu Nishiyama* // Fuel. 2018. Т. 211. P. 18.
5. *Колесниченко Н. В., Горяинова Т. И., Бирюкова Е. Н., Яшина О. В., Хаджиев С. Н.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 56 [Petrol. Chemistry. 2011. Т. 51. № 1. P. 56].
6. *Горяинова Т.И., Бирюкова Е.Н., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 3, С. 183 [Petrol. Chemistry. 2011. Т. 51. № 3. С. 183].
7. *Новоторцев В. М., Козлов В. В., Королев Ю. М., Карпачева Г. П., Кожитов Л. В.* // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. № 7. С. 1087.
8. *Колесниченко Н. В., Букина З. М., Китаев Л. Е., Курумов С. А., Пересыпкина Е. Г., Хаджиев С. Н.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 590. [Petrol. Chemistry. 2016. Т. 56. № 9. P. 812].
9. *Колесникова Е. Е., Обухова Т. К., Колесниченко Н. В., Бондаренко Г.Н., Арапова О. В., Хаджиев С. Н.* // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 5. [Petrol. Chemistry. 2018. Т. 58. № 5].
10. *Бирюкова Е.Н., Горяинова Т.И., Кулумбегов Р.В., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 52. [Petrol. Chemistry. 2011. Т. 51. № 1. P. 52].