

УДК 665.65.02

Исследование Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ систем, нанесенных на SiO₂ и Al₂O₃, в реакции изомеризации *n*-гексана

Л. И. БИКМЕТОВА¹, К. В. КАЗАНЦЕВ¹, Е. В. ЗАТОЛОКИНА¹, В. А. ДРОЗДОВ¹, А. В. ШИЛОВА¹, Е. А. ПАУКШТИС², М. Д. СМОЛИКОВ¹, А. С. БЕЛЫЙ¹

¹Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

E-mail: lbikmetova@mail.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

Аннотация

Приготовлены и исследованы сульфатоциркониевые катализаторы, нанесенные на SiO₂ и Al₂O₃. Изучен фазовый состав катализаторов, кислотные свойства по адсорбции СО и их текстурные характеристики. Определена каталитическая активность катализаторов в реакции изомеризации *n*-гексана. Показано, что наиболее активной системой является катализатор на основе носителя Al₂O₃. Выход суммы изомеров гексана на нем достигает 75 мас. % в интервале температур 200–220 °С. Установлено, что при использовании в качестве носителя оксида алюминия в катализаторах формируются сильные кислотные центры с полосами поглощения адсорбированного СО 2210 и 2224 см⁻¹.

Ключевые слова: сульфатированный оксид циркония, нанесенные катализаторы, изомеризация *n*-гексана

ВВЕДЕНИЕ

Изомеризация легких бензиновых фракций – важный процесс современной нефтепереработки, в ходе которого получают высокооктановые компоненты автомобильных бензинов, не содержащих ароматических углеводородов. Это особенно актуально в связи с введением в России требований Технического регламента к качеству моторных топлив [1]. Решение проблемы получения высокооктановых бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов основано на вовлечении в их состав изоалканов – продуктов процессов алкилирования изобутана алкенами и изомеризации C₅–C₆-алканов.

В последние годы в России уделялось большое внимание промышленному освоению технологии изомеризации легких бензиновых фракций. К настоящему моменту на российских нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) введены в строй и эксплуатируются 16 установок изоме-

ризации с общей производительностью по сырью около 6 млн т/год; продолжается строительство и ввод новых установок [2].

На сегодняшний день актуален поиск эффективных катализаторов процесса изомеризации C₅–C₆-алканов. Прочную позицию среди катализаторов на базе хлорированного оксида алюминия и цеолитов занимают системы на основе сульфатированного диоксида циркония (SZ) [2]. Такие катализаторы сочетают в себе высокую активность, устойчивость к ядам и работают в благоприятном интервале температур (140–220 °С).

Один из приемов увеличения активности катализаторов – переход от массивных систем к нанесенным. Закрепление активного компонента на различных пористых носителях приводит к изменению его физико-химических и каталитических свойств. Так, нанесение сульфатоциркония на носители SiO₂ и Al₂O₃ способствует увеличению удельной поверхности SZ и количества активных цент-

ров [3]. Использование в качестве подложки SiO_2 и Al_2O_3 стабилизирует тетрагональную фазу ZrO_2 , которая активна в реакции изомеризации *n*-алканов [4]. Взаимодействие между ZrO_2 и носителем ограничивает агрегацию частиц ZrO_2 и тем самым предотвращает трансформацию тетрагональной фазы в моноклинную. Нанесение влияет и на кислотно-основные свойства оксида циркония [5]. Свойства нанесенных SZ-систем зависят от метода приготовления катализаторов [3–11]. По сравнению с массивными системами нанесенные SZ-катализаторы исследованы в значительно меньшей степени. По-видимому, это связано с тем, что в настоящее время по уровню каталитической активности нанесенные катализаторы уступают массивным системам. Приготовление нанесенных SZ-катализаторов сопряжено с выбором носителя и предшественника активного компонента, условиями пропитки (сорбции) и с процессом активации.

Цель данной работы – исследование влияния условий приготовления нанесенных на носители SiO_2 и Al_2O_3 сульфатоциркониевых катализаторов из предшественника – соли $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ – на каталитические свойства в реакции изомеризации *n*-гексана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления катализаторов в качестве носителей использовали оксид кремния и оксид алюминия, которые прокаливали при температуре 750 °С. Фракции носителей 1–2 мм пропитывали по влагоемкости водным раствором $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ с концентрацией циркония 169 мг/мл. Раствор получали путем растворения навески соли в дистиллированной воде при интенсивном перемешивании и нагревании в течение 2 ч. Полученный раствор отфильтровывали. Содержание активного компонента варьировали изменением числа пропиток. Пропитанные образцы сушили на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 120 °С. Далее образцы прокаливали в муфеле при 750 °С или повторно пропитывали раствором $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$. После второй пропитки образцы сушили при 120 °С и прокаливали при 750 °С. Полученную систему SZ/носитель пропитыва-

ли по влагоемкости раствором H_2PtCl_6 с расчетным содержанием Pt 0.3 мас. %. После этого образцы сушили при 120 °С и прокаливали в токе осушенного воздуха при 450 °С.

Определение содержания Pt, ZrO_2 и SO_4^{2-} -ионов в исследуемых образцах выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Varian 710ES при следующих условиях: мощность плазмы 1.1 кВт, плазмообразующий поток аргона 13.5 л/мин, вспомогательный поток аргона 1.5 л/мин, аналитические длины волн 343.823 (Zr), 214.424 (Pt) и 181.972 нм (S). Для разложения образцов навески помещали в стеклоуглеродные стаканы, добавляли 10 мл HF (конц.) и 2 мл HClO_4 (70 %) и нагревали до прекращения выделения паров хлорной кислоты. К сухому остатку добавляли 10 мл HCl (1 : 1) и нагревали до растворения образовавшихся солей. Полученные растворы переносили в мерные колбы и доводили объем до нужной отметки, приливая бидистиллированную воду.

Исследование параметров пористой структуры образцов проводили на приборе Sorptomatic-1900. При расчете удельной поверхности принимали во внимание, что величина молекулярной посадочной площадки азота в заполненном монослое составляет 0.162 нм². Суммарный или адсорбционный объем пор определяли по величине адсорбции азота при 77 К и $P/P_s = 0.996$. Молярный объем жидкого азота при температуре опыта принимали равным 34.68 см³/моль.

Рентгенографические исследования выполнены на дифрактометре D8 Advance (Bruker) в параллельном CuK_α -излучении в интервале углов $2\theta = 5\text{--}80^\circ$. Шаг сканирования составлял 0.05°, время интегрирования сигнала 5 с/шаг.

ИК-спектры образцов регистрировали на Фурье-спектрометре Shimadzu 8300 с разрешением 4 см⁻¹ и числом накопления спектров 100. Для регистрации спектров образцы пресовали в таблетки без связующего плотностью 24 · 10⁻³ г/см². Таблетку помещали в кювету, проводили предварительную обработку образца при повышенных температурах, далее осуществляли адсорбцию СО и регистрировали спектр при температуре жидкого азота (–190 °С). Перед адсорбцией образец прогревали в вакууме при 500 °С в течение

ТАБЛИЦА 1

Химический состав исследуемых образцов катализаторов

| Образцы | Носитель | Количество пропиток | Массовая доля, % | | | |
|---|--------------------------------|------------------------|------------------|-------------------------------|---|-----|
| | | | ZrO ₂ | SO ₄ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ | Pt |
| Pt/SZ/SiO ₂ -1 | SiO ₂ | 1 | 36 | 3.1 | 1 : 10 | 0.3 |
| Pt/SZ/SiO ₂ -2 | SiO ₂ | 2 | 46 | 4.1 | 1 : 10 | 0.3 |
| Pt/SZ/Al ₂ O ₃ -1 | Al ₂ O ₃ | 1 | 17 | 6.7 | 2 : 5 | 0.3 |
| Pt/SZ/Al ₂ O ₃ -2 | Al ₂ O ₃ | 2 | 26 | 12 | 1 : 2 | 0.3 |

1 ч. Адсорбцию СО проводили в интервале давлений 0.1–10 торр.

Каталитические исследования проводили на проточной установке с изотермическим трубчатым реактором со стационарным слоем катализатора и расположенным по оси реактора термпарным карманом. В реактор загружали 2 см³ катализатора (фракция 0.25–0.75 мм). Активацию нанесенных катализаторов проводили непосредственно в каталитической установке в токе очищенного водорода в течение 2 ч при температуре 270 °С. Каталитическую реакцию проводили в интервале температур 140–260 °С при давлении 1.5 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья 0.5 ч⁻¹ и молярном соотношении H₂/*n*-C₆ = 3 : 1. Сырьем служил *n*-гексан квалификации “х. ч.”, который предварительно сушили на молекулярном сите NaX, затем подавали насосом-дозатором в тройник смешения с водородом и далее в реактор. Продукты реакции анализировали в режиме on line с помощью хроматографа “Цвет-800” на капиллярной колонке Petrocol DH 50.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав

Для приготовления образцов на SiO₂ в качестве носителя выбрали силикагель с развитой пористой структурой ($S_{уд} = 308 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{пор} = 0.94 \text{ см}^3/\text{г}$). При приготовлении образцов на Al₂O₃ использовали промышленную марку γ -Al₂O₃ А-64 ($S_{уд} = 154 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{пор} = 0.65 \text{ см}^3/\text{г}$). Перед нанесением исходный носитель прокаливали при 750 °С и затем смачивали раствором Zr(SO₄)₂ по влагоемкости. Полученный носитель высушивали и прокаливали при 750 °С,

затем наносили платину и прокаливали катализатор в токе осушенного воздуха.

Результаты химического анализа по содержанию в катализаторах различных компонентов приведены в табл. 1. На SiO₂ после первой пропитки содержание ZrO₂ достигает 36 мас. %, а на Al₂O₃ – 17 мас. %, что связано с различием объема пор носителей. После второй пропитки содержание активного компонента возрастает, содержание ZrO₂ достигает 46 мас. % на SiO₂ и 26 мас. % на Al₂O₃.

Наряду с фактическим содержанием сульфатных групп и ZrO₂, на каталитическую активность также влияет соотношение между этими компонентами [12]. В табл. 1 показаны расчетные массовые соотношения для исходного соединения и приготовленных катализаторов. Видно, что по этому показателю образцы, нанесенные на SiO₂ и Al₂O₃, сильно различаются. Так, в образцах на основе SiO₂ с одно- и двукратной пропиткой соотношение SO₄²⁻/ZrO₂ одинаково и составляет 1 : 10, т. е. большая часть сульфатных групп улетает при прокаливании. Для образца на основе Al₂O₃ после однократной пропитки это соотношение составляет 2 : 5, а после повторной обработки Zr(SO₄)₂ увеличивается до 1 : 2. Таким образом, при нанесении на Al₂O₃ сульфат циркония (предшественник активного компонента) прочнее закрепляется на подложке.

Текстурные свойства

В табл. 2 приведены параметры пористой структуры исходных носителей и полученных катализаторов. Видно, что однократная пропитка носителей насыщенным раствором Zr(SO₄)₂ приводит к заполнению пористого пространства носителей, на что указывает

ТАБЛИЦА 2

Текстурные характеристики исходных носителей и полученных катализаторов

| Образцы | $S_{уд}$, м ² /г | $V_{пор}$, см ³ /г | $D_{эф}$, Å |
|---|------------------------------|--------------------------------|--------------|
| SiO ₂ | 308 | 0.94 | 120 |
| Pt/SZ/SiO ₂ -1 | 172 | 0.40 | 98 |
| Pt/SZ/SiO ₂ -2 | 147 | 0.36 | 97 |
| Al ₂ O ₃ | 154 | 0.65 | 169 |
| Pt/SZ/Al ₂ O ₃ -1 | 114 | 0.36 | 127 |
| Pt/SZ/Al ₂ O ₃ -2 | 59 | 0.15 | 100 |

Примечание. $D_{эф}$ – эффективный диаметр пор.

уменьшение удельной поверхности и объема пор. Повторная пропитка катализатора на основе SiO₂ приводит к уменьшению удельной поверхности с 172 до 147 м²/г и уменьшению объема пор с 0.4 до 0.36 м³/г. Повторная пропитка Al₂O₃ приводит к более значительным изменениям текстурных характеристик: удельная поверхность и объем пор уменьшаются практически в два раза.

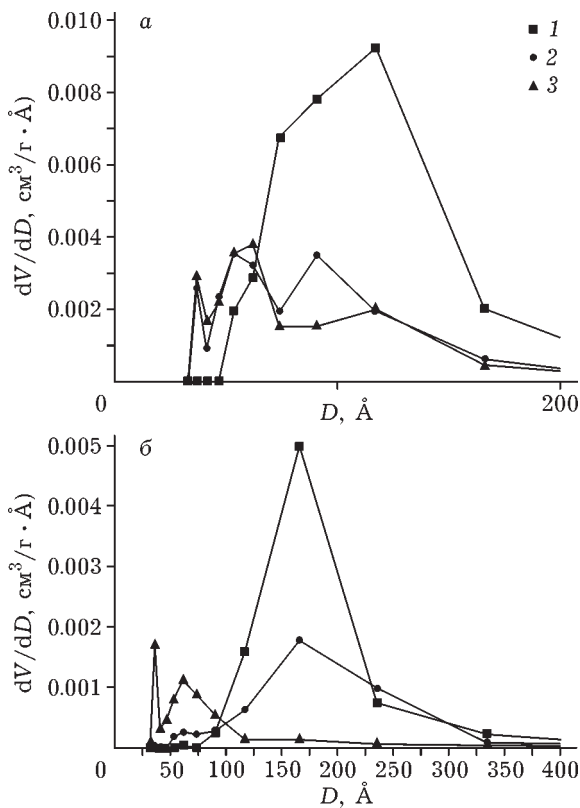


Рис. 1. Распределение пор по размерам SiO₂ и катализаторов с одно- и двукратной пропиткой SiO₂ (а) и Al₂O₃ и катализаторов с одно- и двукратной пропиткой Al₂O₃ (б): 1 – носитель, 2 – однократная пропитка, 3 – двукратная пропитка.

На рис. 1 приведены графики распределения пор по размерам, рассчитанные из десорбционных ветвей изотерм. Видно, что в случае катализаторов, нанесенных на SiO₂, сохраняется полимодальное распределение пор, а средний размер пор смещается в область малых мезопор 40–60 Å. Для катализаторов, нанесенных на Al₂O₃, наблюдается более сложная картина: после однократной пропитки сохраняется мономодальное распределение пор, а эффективный диаметр пор практически не изменяется. В образце с повторной пропиткой основной максимум смещается в область малых мезопор с размером около 70 Å. Одновременно на кривой распределения наблюдается ложный максимум 37–39 Å, характерный только для слоистых систем и связанный с методикой расчета [13]. В данном случае это может быть обусловлено слоистым характером структуры, формирующейся в результате закрепления активной фазы Zr(SO₄)₂ при повторной пропитке.

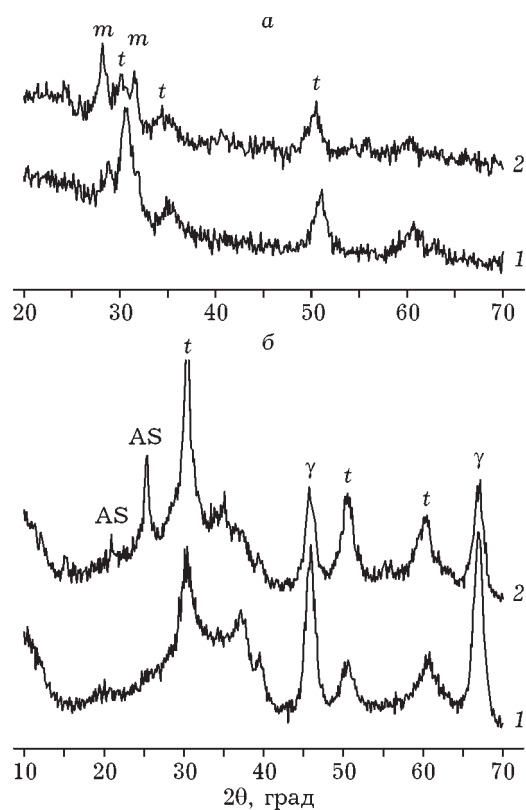


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, нанесенных на SiO₂ (а) и Al₂O₃ (б), прокаленных при 750 °С: 1, 2 – одна и две пропитки соответственно. t , m – тетрагональная и моноклинная фазы ZrO₂ соответственно; γ – γ -Al₂O₃, AS – Al₂(SO₄)₃.

ТАБЛИЦА 3

Данные по концентрации адсорбированного СО на ЛКЦ, мкмоль/г

| Образцы | ЛКЦ-1 | ЛКЦ-2 | ЛКЦ-3 | ЛКЦ-4 |
|---|------------|------------|-----------|------------|
| Pt/SZ/SiO ₂ -1 | 120 (2189) | 79 (2199) | 7 (2209) | – |
| Pt/SZ/Al ₂ O ₃ -1 | 117 (2187) | 107 (2199) | 31 (2210) | 2.4 (2224) |
| Pt/SZ/Al ₂ O ₃ -2 | 81 (2187) | 91 (2199) | 45 (2210) | 5.8 (2224) |

Примечание. В скобках указано положение полос (в см⁻¹).

Фазовый состав

Результаты рентгенофазового анализа приготовленных катализаторов представлены на рис. 2. На дифрактограммах образцов на основе SiO₂ (см. рис. 2, а) наблюдаются пики, характерные для кристаллических фаз оксида циркония – моноклинной (*m*-ZrO₂) и тетрагональной (*t*-ZrO₂). Для катализатора, приготовленного однократной пропиткой SiO₂, интенсивность пиков *t*-ZrO₂ превышает интенсивности пиков *m*-ZrO₂, что может свидетельствовать о преобладании в данном образце тетрагональной фазы. Диспергирование Zr(SO₄)₂ на поверхности носителя приводит к формированию мелких первичных частиц ZrO₂, что способствует стабилизации метастабильной тетрагональной фазы ZrO₂ [14]. В образце с двукратной пропиткой преобладает *m*-ZrO₂. Вероятно, увеличение количества SZ после второй пропитки приводит к укрупнению размеров первичных частиц, что в итоге способствует формированию моноклинной фазы ZrO₂ [14].

На дифрактограмме образца на основе Al₂O₃ (см. рис. 2, б) после однократной пропитки наблюдаются пики, характерные для *t*-ZrO₂ и γ -Al₂O₃. Уширение пика в области углов $2\theta = 27\text{--}34^\circ$, соответствующего *t*-ZrO₂, свидетельствует о том, что часть ZrO₂ находится в рентгеноаморфном состоянии. В образце с двукратной пропиткой кристалличность *t*-ZrO₂ увеличивается, а интенсивность пиков, соответствующих γ -Al₂O₃, уменьшается, при этом появляются рефлексы, соответствующие фазе сульфата алюминия. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что при повторной обработке раствором Zr(SO₄)₂ образца, нанесенного на Al₂O₃, происходит глубокое взаимодействие предшественника активного компонента с носителем, в ходе которого формируется фаза Al₂(SO₄)₃.

Кислотные свойства

О кислотных свойствах катализаторов можно судить по количеству льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) (табл. 3). Концентрация ЛКЦ измерялась с учетом интегральной интенсивности полос адсорбированного СО (в спектральной области 2185–2240 см⁻¹) по формуле: $N[\text{мкмоль/г}] = A/A_0$, где *A* – интегральная интенсивность полосы адсорбированного СО; *A*₀ – коэффициент интегрального поглощения, заимствованный из работы [15]. Сила кислотных центров возрастает с увеличением частоты адсорбированного СО [15].

Сравнительный анализ кислотных свойств образцов на SiO₂ и Al₂O₃ (табл. 3) показывает, что кислотные центры слабой (ЛКЦ-1) и средней (ЛКЦ-2) силы, характерные для SZ, преобладают в катализаторах, нанесенных на SiO₂. В образцах на Al₂O₃ доля этих центров уменьшается, одновременно возрастает доля наиболее сильных льюисовских кислотных центров ЛКЦ-3. При повторной пропитке образцов на основе Al₂O₃ число центров ЛКЦ-1 и ЛКЦ-2 уменьшается, а доля сильных центров ЛКЦ-3 и ЛКЦ-4 возрастает. По-видимому, это связано с более высоким соотношением SO₄²⁻ / ZrO₂ и образованием фазы сульфата алюминия.

Таким образом, использование Al₂O₃ в качестве подложки позволяет получать катализаторы с повышенным содержанием более сильных ЛКЦ.

Изомеризация *n*-гексана

На рис. 3 представлены результаты превращения *n*-гексана на SZ-катализаторах, нанесенных на SiO₂ и Al₂O₃. Видно, что в случае образца с однократной пропиткой SiO₂ (см. рис. 3, а) выделяются две области активнос-

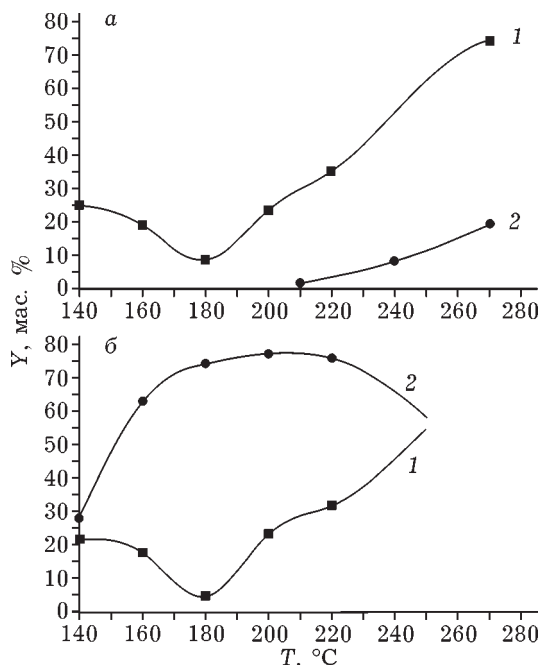


Рис. 3. Выход суммы изомеров гексана (Y) на катализаторах, нанесенных на SiO₂ (а) и Al₂O₃ (б): 1, 2 – одна и две пропитки соответственно.

ти. В области температур от 140 до 180 °C происходит снижение выхода суммы изомеров гексана. По-видимому, уменьшение активности связано с блокировкой активных центров катализатора за счет образования предшественников кокса [12]. С повышением температуры происходит регенерация активных центров при гидрировании коксовых предшественников, восстановление и рост активности. Выход изомеров гексана возрастает с увеличением температуры вплоть до 270 °C. Данная температура выбрана в качестве предельной температуры проведения экспериментов, поскольку при 280–300 °C происходит заметное разрушение активной поверхности (кислотных центров) за счет восстановления ионов SO₄²⁻ [16].

Образец с двукратной пропиткой SiO₂ демонстрирует очень низкие выходы изомеров гексана вплоть до температуры 270 °C, что обусловлено пониженным содержанием тетрагональной фазы *t*-ZrO₂ и преобладанием фазы *m*-ZrO₂ (см. рис. 2). По-видимому, это связано с увеличением среднего размера частиц при увеличении массовой доли SZ в образце [17].

На рис. 3, б представлены графики выхода суммы изомеров гексана на образцах на

основе Al₂O₃. Видно, что кривая выхода для образца с однократной пропиткой Al₂O₃ аналогична кривой для катализатора на основе SiO₂. В области низких температур (140–180 °C) каталитическая активность снижается в результате образования коксовых отложений, блокирующих активные центры. При повышении температуры более 200 °C активность восстанавливается за счет гидрирования предшественников кокса.

Повторная пропитка оксида алюминия существенно изменяет каталитическую активность образца. Выход изомеров гексана на образце после второй пропитки непрерывно увеличивается вплоть до 220 °C и достигает 75 мас. % в интервале температур 200–220 °C. По-видимому, увеличение активности связано с преобладанием сильных и наиболее кислотных центров, характеризующихся адсорбцией CO с п. п. 2210 и 2224 см⁻¹. Формирование этих типов кислотных центров, видимо, связано с более высоким содержанием SO₄²⁻ в образце с двукратной пропиткой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода термолиза Zr(SO₄)₂ в порах носителей SiO₂ и Al₂O₃ синтезированы катализаторы, активные в реакции изомеризации *n*-гексана. Наиболее активные катализаторы приготовлены на основе носителя оксида алюминия. Заметное увеличение активности происходит в катализаторе, полученном двукратной пропиткой Al₂O₃. В этом образце наблюдается наибольшее содержание сульфат-ионов, а также самое высокое соотношение SO₄²⁻/ZrO₂. Кроме того, в нем формируется преимущественно тетрагональная фаза *t*-ZrO₂, что способствует формированию сильных ЛКЦ с п. п. 2210 см⁻¹, а также появляются сильные ЛКЦ с п. п. 2224 см⁻¹, характерные для образования сульфата алюминия. В результате каталитическая активность этих систем в реакции изомеризации *n*-гексана возрастает.

Авторы выражают благодарность И. В. Муромцеву за проведение РФА и Г. Г. Савельевой за снятие изотерм адсорбции исследуемых объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Постановление Правительства РФ № 118 от 27.02.2008. “О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту”.
- 2 Ясакова Е. А., Ситдикова А. В., Ахметов А. Ф. // Нефтегазовое дело. 2010. № 1. С. 14.
- 3 Huang Y.-Y., Zhao B.-Y., Xie Y.-C. // Appl. Catal. A: Gen. 1998. Vol. 173. P. 27.
- 4 Lei T., Xu J.S., Tang Y., Hua W.M., Gao Z. // Appl. Catal. A: Gen. 2000. Vol. 192. P. 181.
- 5 Yamaguchi T., Morita T., Salama T.M., Tanabe K. // Catal. Lett. 1990. Vol. 4. P. 1.
- 6 Huang Y.-Y., Zhao B.-Y., Xie Y.-C. // Appl. Catal. A: Gen. 1998. Vol. 173. P. 27.
- 7 Grau J. M., Vera C. R., Parera J. M. // Appl. Catal. A: Gen. 1998. Vol. 172. P. 311–326.
- 8 Benitez V. M., Vera C. R., Pieck C. L., Lacamoire F. G., Yori J. C., Grau J. M., Parera J. M. // Catal. Today. 2005. Vol. 107–108. P. 651–656.
- 9 Lei T., Xu J.S., Tang Y., Hua W.M., Gao Z. // Appl. Catal. A: Gen. 2000. Vol. 192. P. 181–188.
- 10 Prescott H. A., Wloka M., Kemnitz E. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. Vol. 223. P. 67–74.
- 11 Akkari R., Ghorbel A., Essayem N., Figueras F. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. Vol. 328. P. 43–51.
- 12 Иванов А. В., Кустов Л. М. // Рос. хим. журн. 2000. Т. 41. С. 21.
- 13 Carrado K. A., Marshall C. L., Brenner J. R., Song K. // Micropor. Mesopor. Mater. 1998. Vol. 20. P. 17.
- 14 Garvie R. C. // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69. P. 1238–1243.
- 15 Паукштис Е. А. ИК-спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 256 с.
- 16 Смоликов М. Д., Джикия О. В., Затолокина Е. В., Кирьянов Д. И., Белый А. С. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. С. 488–495.
- 17 Санников А. Л. Закономерности формирования катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония и их активность в изомеризации легких алканов: Дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2007, с. 142.