

УДК 544.478; 544.478.13

DOI: 10.15372/KhUR20170102

Влияние условий приготовления на характеристики модифицированных палладиевых катализаторов жидкофазного гидрирования ацетилена

Д. В. ГЛЫЗДОВА, Н. С. СМЕРНОВА, Е. Ю. ГЕРАСИМОВ, Д. А. ШЛЯПИН, П. Г. ЦЫРУЛЬНИКОВ

*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, Омск, Россия**E-mail: omsk-glyzdova@mail.ru*

Аннотация

Исследовано влияние продолжительности восстановления в водороде катализаторов Pd/Сибунит и Pd-M/Сибунит (M = Ga, Zn, Ag), а также природы предшественников палладия и цинка на свойства образцов в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен. Установлено, что введение второго металла (Ga, Zn, Ag) в Pd-катализатор предотвращает спекание активного компонента в ходе восстановительной термообработки, вследствие чего длительность восстановления не влияет на активность и селективность модифицированных катализаторов, в отличие от немодифицированного образца Pd/Сибунит. Показано, что модификация цинком приводит к изменению природы активных центров катализатора и увеличению их числа, независимо от природы предшественников металлов, при этом система Pd-Zn/Сибунит, синтезированная из растворов нитратов палладия и цинка, отличается более высокой активностью и селективностью.

Ключевые слова: жидкофазное гидрирование ацетилена, палладиевый катализатор, модифицирование, Pd-Ga, Pd-Zn, Pd-Ag

ВВЕДЕНИЕ

Этилен – важное сырье промышленного органического синтеза, которое традиционно получают пиролизом жидких дистиллятов нефти или низших насыщенных углеводородов. Он содержит примеси ацетилена, которые способны необратимо дезактивировать катализаторы последующих процессов его переработки, поэтому этилен необходимо очищать от сопутствующего ацетилена путем газофазного каталитического гидрирования [1, 2]. Еще один перспективный способ получения этилена предложен американской фирмой Synfuels Int. Inc. и включает следующие процессы: получение ацетилена окислительным пиролизом природного газа; поглощение C_2H_2 селективным растворителем-абсорбентом и последующее селективное жидкофазное гидрирование ацетилена в этилен. В этом случае гидрирование проводят в

среде растворителя, что обеспечивает безопасность этого сильно экзотермического процесса ($\Delta H = -174.5$ кДж/моль) и способствует улучшению селективности по этилену [3–5].

В качестве катализаторов гидрирования ацетилена используют нанесенный палладий, в том числе модифицированный вторым металлом (чаще элементы IB, IIB или IIIA подгрупп) [4, 6]. Каталитические системы на основе биметаллических композиций отличаются более высокой активностью, селективностью, а также устойчивостью к дезактивации [1, 7]. Согласно литературным данным, это связано с формированием в этих системах биметаллических фаз и, соответственно, с проявлением геометрической (“разбавление” модификатором соседних атомов Pd) и электронной (изменение электронного состояния Pd) составляющих взаимодействия палладия и элемента-модификатора [8].

Состав и структура активного компонента катализатора, размер нанесенных частиц, а также степень проявления эффекта модифицирования сильно зависят от способа приготовления образцов. В частности, влияет продолжительность обработки катализатора при повышенной температуре (процессы прокаливания или восстановления), природа предшественника активного компонента, мольное отношение палладия к модификатору и другие факторы [9].

Цель данной работы – оценка влияния времени восстановительной термообработки катализаторов Pd-M/Сибунит (где M = Ga, Zn, Ag) и природы предшественников палладия и модификатора (на примере системы Pd-Zn/Сибунит) на их каталитические характеристики в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен. В качестве растворителя использован N-метил-2-пирролидон, обладающий высокой емкостью по ацетилену [4, 5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

В качестве носителя катализаторов во всех случаях использовали углеродный композиционный материал Сибунит (ТУ 38 41540–95, $S_{\text{БЭТ}} \sim 336 \text{ м}^2/\text{г}$, фракция 0.07–0.09 мм, предварительно обработанная 5 % раствором HNO_3 с целью увеличения сорбционного взаимодействия активного компонента с носителем и уменьшения гидрофобности материала). Образцы готовили методом пропитки носителя по влагоемкости водными растворами, содержащими одновременно соединения палладия $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и одного из металлов-модификаторов – $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ или AgNO_3 . В случае немодифицированного образца Pd/Сибунит пропиточный раствор состоял только из $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Полученные катализаторы сушили в течение 2 ч при 120 °С (для Pd-Ag сушка проводилась 12 ч при 25 °С). Далее образцы восстанавливали в токе водорода (объемная скорость H_2 – 60 мл/мин) при 500 °С (для Pd-Ag температура восстановления составила 300 °С). Время термообработки в водороде варьировали (1, 3, 5 ч). По этой же методике из $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{CH}_3\text{COO})_2$ и

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{CH}_3\text{COO})_2$ были синтезированы образцы Pd/Сибунит и Pd-Zn/Сибунит, которые сушили на протяжении 2 ч при 120 °С и восстанавливали в водороде в течение 3 ч при 500 °С. Все полученные катализаторы содержали 0.5 мас. % палладия. Содержание модификатора соответствовало мольному отношению Pd/M = 1 : 1.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

Структуру образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМВР) на приборе JEM 2010 (фирма Jeol, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0.14 нм. Катализаторы измельчали в этаноле с использованием ультразвукового диспергатора УЗД-1УЧ2; суспензию наносили на углеродные подложки, закрепленные на медных сетках. Это обеспечивало равномерное распределение частиц по поверхности подложки. Калибровку линейных размеров при измерениях диаметра частиц осуществляли по кристаллической решетке частиц золота. При этом погрешность измерения линейных размеров на электронно-микроскопических изображениях не превышала 0.02 нм. Изображения записывали с помощью ПЗС-матрицы Soft Imaging System (Германия). Из полученных микроскопических данных оценивали распределение частиц нанесенных металлов по размерам и их средний диаметр.

Каталитические испытания

Испытания полученных образцов проводили в лабораторной установке жидкофазного гидрирования ацетилена во встряхиваемом безградиентном проточном термостатируемом реакторе [10] при температуре 55 °С и атмосферном давлении. В опытах по варьированию предшественника палладия и цинка температуру изменяли от 35 до 50 °С с шагом в 5 °С. В каталитический реактор вносили 20 мг катализатора, приливали 8.0 мл растворителя (N-метил-2-пирролидон) и подавали газовую смесь состава 4 об. % C_2H_2 + 96 об. % H_2 (расход 100 мл/мин). Измерения проводили при интенсивном встряхивании: частота качаний

реактора составляла $7-8 \text{ с}^{-1}$. Текущий состав реакционной смеси, который включал непрореагировавший ацетилен и основные продукты реакции гидрирования (этан, этилен и олигомеры C_{4+}), контролировали методом газ-адсорбционной хроматографии с помощью хроматографа "Хромос ГХ-1000", снабженного капиллярной колонкой (НФ – SiO_2) и пламенно-ионизационным детектором (газ-носитель – азот). Время проведения единичного опыта составляло 220 мин и позволяло определять характеристики катализаторов в области их стационарной активности. По площадям соответствующих пиков на хроматограммах, используя метод нормировки, рассчитывали степень превращения ацетилена $X_{C_2H_2}$, селективность по этилену $S_{C_2H_4}$ и активность W_k в пересчете на 1 г катализатора по следующим формулам:

$$X_{C_2H_2} = \frac{Z_{C_2H_6} + Z_{C_2H_4} + \sum Z_{C_{4+}}}{Z_{C_2H_6} + Z_{C_2H_4} + Z_{C_2H_2} + \sum Z_{C_{4+}}} \cdot 100 \%$$

$$S_{C_2H_4} = \frac{Z_{C_2H_4}}{Z_{C_2H_6} + Z_{C_2H_4} + \sum Z_{C_{4+}}} \cdot 100 \%$$

где Z – содержание C_2H_2 и продуктов реакции, мас. %;

$$W_k = \frac{V_{cm} C_0 X_{C_2H_2}}{m_k \cdot 100 \%$$

где V_{cm} – объемная скорость подачи реакционной смеси, мл/мин; C_0 – исходная концентрация C_2H_2 в потоке реакционной смеси, мл C_2H_2 /мл газовой смеси; m_k – навеска катализатора, г.

Перечисленные характеристики хорошо воспроизводятся как при повторении испытаний единичного образца, так и при повторном приготовлении однотипных образцов; соответствующие коэффициенты вариации не превышали 5 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние продолжительности восстановительной термообработки

Согласно полученным данным, продолжительность восстановительной термообработки для катализаторов Pd/Сибунит и Pd-M/Сибунит ($M = \text{Ga}, \text{Zn}, \text{Ag}$) практически не сказывается на свойствах модифицированных

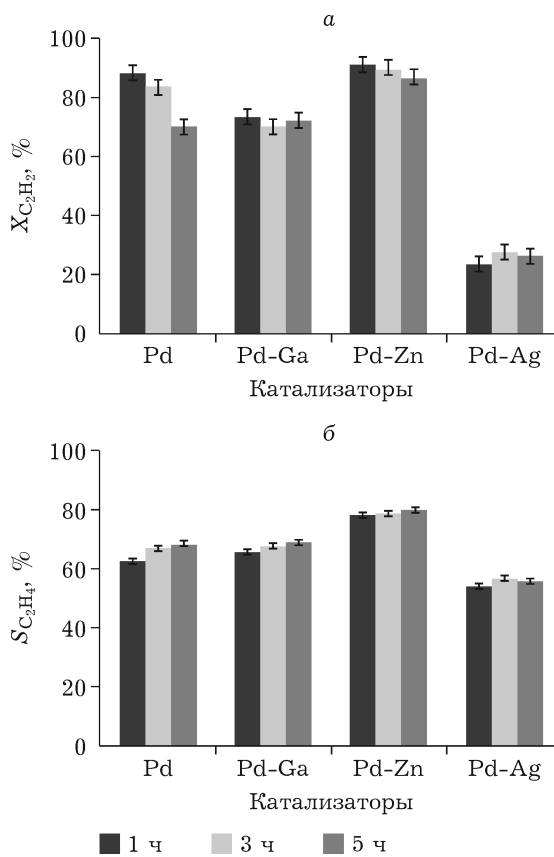


Рис. 1. Степень превращения ацетилена (а) и селективности по этилену (б) для катализаторов Pd/Сибунит и Pd-M/Сибунит ($M = \text{Ga}, \text{Zn}, \text{Ag}$), приготовленных из нитратов, при разной продолжительности термообработки в H_2 (температура реакции 55°C).

образцов. Различия в значениях степени превращения ацетилена и селективности по этилену для Pd-M/Сибунит, восстановленных в течение 1, 3 и 5 ч, статистически незначимы. Вместе с тем, восстановление нанесенного монометаллического Pd-образца в течение 5 ч привело к заметному уменьшению величины $X_{C_2H_2}$, что, предположительно, связано со спеканием частиц палладия в ходе длительной термообработки (рис. 1) [11].

Для проверки выдвинутой гипотезы методом ПЭМВР исследованы образцы, восстановленные в течение 3 ч. Согласно полученным данным, во всех катализаторах углеродный носитель присутствует в виде агломератов частиц пластинчатой формы с распределением по размерам от 100 нм до нескольких десятков микрометров, а нанесенный компонент равномерно распределяется по носителю и представлен частицами сферической формы.

ТАБЛИЦА 1

Диаметр нанесенных частиц в катализаторах Pd/Сибунит и Pd-M/Сибунит ($Pd/M = 1 : 1$), восстановленных в H_2 в течение 3 ч при $500\text{ }^\circ\text{C}$

Катализаторы	$d_{\text{ср}}$, нм	d_{min} , нм	d_{max} , нм
Pd/Сибунит	4.0	1.1	10.9
Pd-Ga/Сибунит	2.0	1.2	4.0
Pd-Zn/Сибунит	1.6	1.1	2.7
Pd-Ag/Сибунит	1.7	0.6	3.5

При этом модифицированные катализаторы характеризуются гораздо меньшими размерами металлических частиц (в два и более раза) по сравнению с образцом Pd/Сибунит (табл. 1).

Выявленная закономерность служит доказательством того, что модификация Pd-катализатора галлием, цинком и серебром предотвращает образование крупных частиц в процессе приготовления катализаторов, препятствуя, таким образом, спеканию активного компонента. Следовательно, наблюдаемое постоянство каталитических характеристик модифицированных катализаторов при увеличении времени восстановительной термообработки в водороде обусловлено стабилизацией дисперсности палладия введенным модификатором. Кроме того, как видно из данных табл. 1, модифицирование значительно (более чем в 3.5 раза) сужает распределение нанесенных частиц по размерам. К сожалению, по имеющимся данным сложно судить о причинах наблюдаемого эффекта, при этом в литературе также отсутствует объяснение механизма увеличения дисперсности нанесенного палладия при введении модификатора [12–14]. По-видимому, при сушке и последующей восстановительной обработке образующиеся оксинитраты, оксиды и затем металлические частицы модификаторов играют роль “ловушек”, взаимодействующих с мигрирующими по поверхности небольшими частицами образующегося в этих условиях палладия и препятствуя тем самым их спеканию.

Как видно из данных рис. 1, модифицирование Pd-катализаторов галлием и особенно серебром не способствует улучшению их характеристик. Напротив, модификация цинком обеспечивает достоверное увеличение параметра

$S_{C_2H_4}$ примерно на 20 отн. % при практически неизменном значении $X_{C_2H_2}$. По этой причине основное внимание в дальнейшем уделялось именно Zn-содержащим катализаторам.

Влияние природы предшественников

Влияние природы предшественников палладия изучали путем сопоставления каталитических характеристик ($X_{C_2H_2}$ и $S_{C_2H_4}$) образцов Pd/Сибунит и Pd-Zn/Сибунит, полученных (при прочих равных условиях) из нитратов и аммиачных комплексов, в узком интервале температур ($35\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$). Это позволило проследить зависимость изменения свойств катализаторов, приготовленных из разных предшественников, от температуры реакции, а также сопоставить характеристики изучаемых систем (рис. 2).

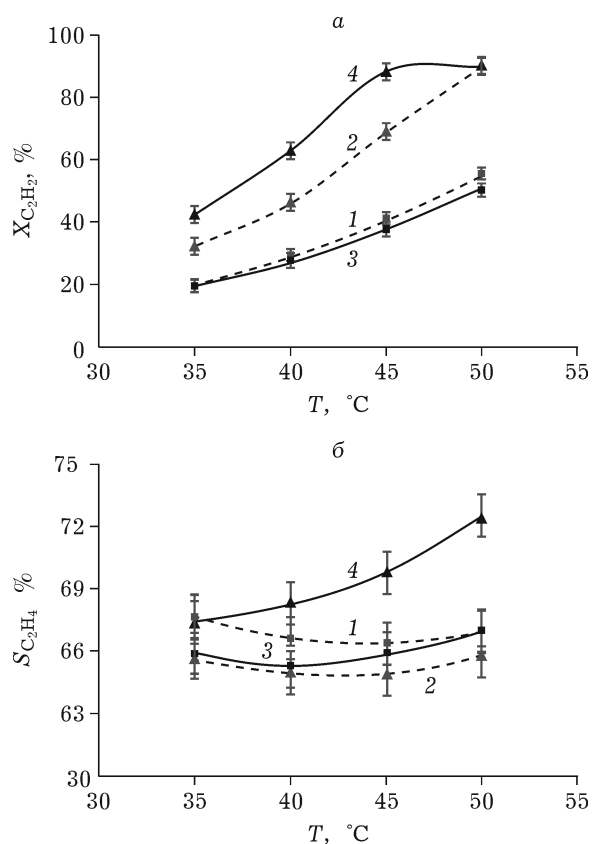


Рис. 2. Зависимость степени превращения ацетилена (а) и селективности по этилену (б) от температуры реакции для катализаторов Pd (1, 3) и Pd-Zn (2, 4), приготовленных из аммиачных комплексов (1, 2) и нитратов (3, 4).

Согласно полученным данным, природа предшественника палладия не оказывает существенного влияния на степень превращения ацетилена для катализаторов Pd/Сибунит. Во всем диапазоне исследуемых температур значения степени превращения $X_{C_2H_2}$ для монометаллических образцов близки между собой. Сопоставимы также и значения селективности немодифицированных катализаторов, приготовленных из $Pd(NO_3)_2$ и $[Pd(NH_3)_4](CH_3COO)_2$.

Введение цинка, независимо от выбранного предшественника, приводит к достоверному увеличению степени превращения ацетилена в интервале температур 35–50 °С. В то же время для катализатора Pd-Zn/Сибунит, приготовленного из нитратов, она больше по сравнению с таковой для аналогичного образца, полученного из аммиачных комплексов: степень превра-

щения ацетилена возрастает на 10–20 абс. % в зависимости от температуры реакции. При этом для образца Pd-Zn/Сибунит, полученного из нитратов, величина $X_{C_2H_2}$ более чем в два раза превышает аналогичный показатель для монометаллических Pd-катализаторов.

Улучшение характеристик активности Pd-катализаторов, модифицированных цинком, может быть связано с разной дисперсностью образцов [13]. Для проверки этого предположения катализаторы Pd/Сибунит и Pd-Zn/Сибунит, приготовленные из нитратов и аммиакатов, исследовали методом ПЭМВР. Средний диаметр металлических частиц для Pd/Сибунит и Pd-Zn/Сибунит, приготовленных из нитратов, составил 4.0 и 1.6 нм соответственно (см. табл. 1), а для образцов, приготовленных из аммиакатов, – 4.6 и 2.9 нм соответственно. Меньший размер нанесенных

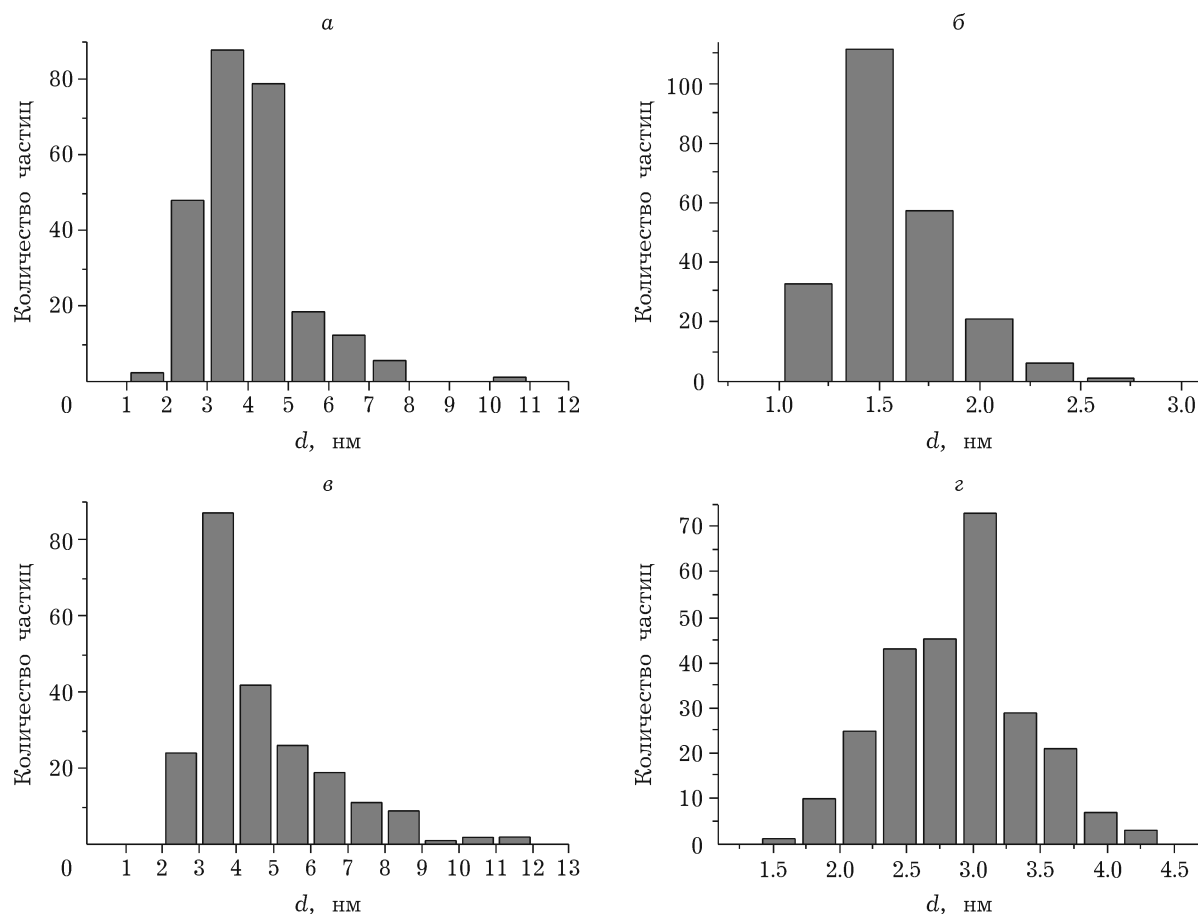


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц по размерам для различных катализаторов: а – 0.5 % Pd/Сибунит, б – 0.5 % Pd-0.31 % Zn/Сибунит, приготовленные из нитратов; в – 0.5 % Pd/Сибунит, г – 0.5 % Pd-0.31 % Zn/Сибунит, приготовленные из аммиакатов.

частиц в биметаллических катализаторах Pd-Zn означает, что модификация Pd-катализатора цинком, независимо от используемых предшественников, препятствует его спеканию в ходе термообработки при 500 °С. Увеличение активности Pd-Zn-катализаторов может быть связано с повышенной дисперсностью модифицированных образцов, поскольку рассматриваемая реакция является структурно-чувствительной [2, 15]. Согласно данным ПЭМВР, катализаторы, приготовленные из аммиакатов, содержат более крупные частицы по сравнению с аналогичными образцами, синтезированными из нитратов (рис. 3). Вероятно, в образцах, приготовленных из аммиачных комплексов, спекание активных частиц в процессе восстановления при 500 °С идет более интенсивно, и для восстановления металлов из аммиачных растворов необходима более низкая температура, чем для восстановления нитратов.

Селективность катализатора Pd-Zn, приготовленного из аммиачных комплексов, сопоставима с селективностью монометаллических Pd-катализаторов. В то же время образец Pd-Zn, приготовленный из $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, обладает значительно большей селективностью по этилену при температуре реакции от 40 °С и выше. Можно полагать, что улучшение селективности на данном катализаторе обусловлено увеличением скорости десорбции этилена при повышенной температуре вследствие роста скорости реакции гидрирования и перехода процесса в область, где активность катализатора определяется скоростью диффузии компонентов реакционной смеси к зерну катализатора (см. рис. 2). Кроме того, вероятно, в образцах Pd-Zn, приготовленных из разных предшественников, степень взаимодействия палладия с цинком, а, следовательно, и состав образующейся биметаллической фазы и ее количество, будут различаться, что также должно отразиться на активности катализаторов и селективности реакции [12, 16]. Вместе с тем улучшение селективности по этилену $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ нанесенных Pd-Zn-катализаторов, синтезированных из нитратов, может быть связано с образованием активных центров нового типа. С целью обоснования этого предположения нами проведена оценка кинетических характеристик процесса гидрирования.

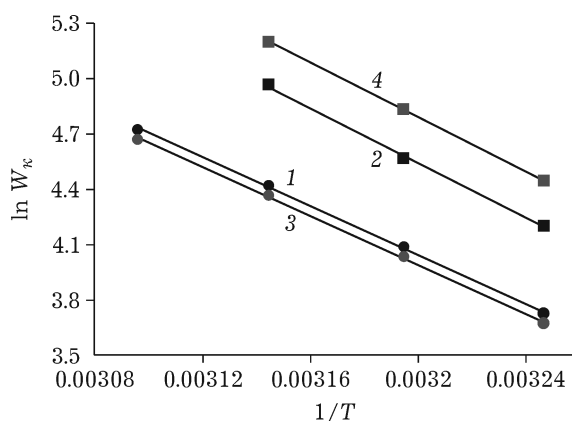


Рис. 4. Зависимость скорости каталитического гидрирования ацетилена от температуры реакции на катализаторах Pd (1, 3) и Pd-Zn (2, 4), приготовленных из аммиачных комплексов (1, 2) и нитратов (3, 4).

Оценка кинетических характеристик гидрирования на катализаторах Pd/Сибунит и Pd-Zn/Сибунит

Известно, что реакция гидрирования ацетилена до этилена имеет нулевой порядок по ацетилену и первый порядок по водороду [10]. Однако в нашем случае измерения проводили при интенсивном встряхивании реактора с катализатором, в результате чего скорость растворения C_2H_2 и H_2 в жидкой фазе намного превышала скорость их превращения. Условия проведения опыта приближены к условиям идеального смешения. Вследствие быстрой установления равновесия между составом газовой и жидкой фаз (растворимость водорода в N-метилпирролидоне составляет $0.05 \text{ см}^3/\text{см}^3$ при 20 °С и при атмосферном давлении почти не зависит от температуры в исследуемом узком интервале [17]), концентрация водорода практически не изменяется в ходе реакции и, соответственно, не влияет на скорость процесса.

Оценку кинетических параметров гидрирования — кажущуюся энергию активации E_a и предэкспоненциальный множитель $\ln A$ — проводили для катализаторов Pd/Сибунит и Pd-Zn/Сибунит, синтезированных из нитратов и аммиакатов. С этой целью получали зависимости скорости каталитического гидрирования ацетилена, отнесенной к 1 г катализатора, от температуры реакции в аррениусовских координатах ($R^2 = 0.999$) (рис. 4). Из по-

ТАБЛИЦА 2

Кинетические характеристики процесса гидрирования ацетилена на модифицированных Pd-Zn/Сибунит и немодифицированных катализаторах Pd/Сибунит

Катализаторы	Предшественник	E_a , кДж/моль	$\ln A$
Pd	Нитрат	54.3	24.9
	Аммиакат	55.1	25.2
Pd-Zn	Нитраты	61.5	28.4
	Аммиакаты	62.4	28.6

лученных данных определяли искомые значения кинетических параметров (табл. 2).

Видно, что вычисленные значения E_a для всех катализаторов находятся в интервале, соответствующем протеканию процесса в кинетической области [18], где скорость реакции определяется скоростью лимитирующей стадии химического превращения и ее зависимостью от температуры.

Величины E_a , полученные для образцов идентичного состава, но приготовленных из разных предшественников, близки между собой. Это свидетельствует о том, что природа активных центров, образующихся на поверхности однотипных по составу катализаторов (Pd или Pd-Zn), не зависит от предшественника активного компонента. Для образцов, модифицированных цинком, получены значительно более высокие значения энергии активации (примерно на 7 кДж/моль), чем для палладиевых образцов. Следовательно, у Zn-содержащих катализаторов центры, на которых сорбируется ацетилен (при условии, что активация ацетилена является лимитирующей стадией процесса), также должны отличаться от активных центров, формирующихся на немодифицированных образцах. Вероятно, это связано с проявлением электронной составляющей модифицирования [19, 20] и частично с различной дисперсностью (геометрический фактор) моно- и биметаллических систем [13, 14].

Вместе с тем значения предэкспоненциального множителя для модифицированных цинком катализаторов больше по сравнению с таковыми для образца Pd/Сибунит. Полученные результаты позволяют предположить, что на модифицированной поверхности Pd-катализатора, независимо от используемых при синтезе предшественников палладия

и цинка, число активных центров, на которых протекает гидрирование, больше. Вероятно, это обусловлено большей дисперсностью катализаторов Pd-Zn.

Таким образом, модификация Pd-катализатора цинком приводит к изменению природы активных центров на поверхности катализатора и увеличению их числа. При этом установлено, что для образцов Pd/Сибунит и Pd-Zn/Сибунит кинетические характеристики (E_a и $\ln A$) практически не зависят от природы предшественников палладия и цинка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что условия синтеза катализаторов 0.5 % Pd/Сибунит и 0.5 % Pd-M/Сибунит (M = Ga, Zn, Ag) (Pd/M = 1 : 1) оказывают существенное влияние на их свойства в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена.

Продолжительность восстановительной термообработки в значительной степени сказывается только на характеристиках немодифицированного образца Pd/Сибунит и проявляется в снижении активности при увеличении времени восстановления из-за спекания активного компонента. Напротив, модификация Pd-катализатора галлием, цинком, а также серебром стабилизирует дисперсность палладия, предотвращая образование крупных частиц в процессе термообработки (по данным ПЭМВР), поэтому активность образцов Pd-M/Сибунит (M = Ga, Zn, Ag), приготовленных при разной продолжительности высокотемпературного воздействия, сохраняется.

Природа предшественника активного компонента не влияет на каталитические характеристики монометаллических палладиевых катализаторов, но достоверно сказывается на свойствах биметаллических систем Pd-Zn. Это проявляется в одновременном увеличении степени превращения ацетилена и селективности по этилену для образца Pd-Zn, приготовленного из нитратов, по сравнению с аналогичным катализатором, полученным из аммиачных комплексов металлов. Но, вместе с тем, согласно результатам оценки кинетических характеристик, модификация Pd-катализатора цинком приводит к изменению природы активных центров на поверхности катализа-

тора и к увеличению их числа, независимо от природы предшественников палладия и цинка. Различия в каталитических характеристиках образцов Pd-Zn/Сибунит, приготовленных из нитратов и аммиачных комплексов, вероятно, обусловлены разной степенью взаимодействия палладия и цинка в этих системах, которая проявляется, в частности, в различной дисперсности активного компонента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Николаев С. А., Занавескин Л. Н., Смирнов В. В., Аверьянов В. А., Занавескин К. Л. // Усп. химии. 2009. Т. 78, № 3. С. 248–265.
- 2 Borodzicki A., Bond G. C. // Catal. Rev. 2006. Vol. 48, No. 2. P. 91–144.
- 3 Pat. US 7183451 B2, 2007.
- 4 Pat. US 7692051 B2, 2010.
- 5 Hou R., Wang T., Lan X. // Ind. & Eng. Chem. Res. 2013. Vol. 52. P. 13305–13312.
- 6 Pat. US 0217781 A1, 2011.
- 7 Mei D., Neurock M., Smith C. M. // J. Catal. 2009. Vol. 268, No. 2. P. 181–195.
- 8 Промышленный катализ в лекциях / под ред. А. С. Носкова. Вып. 2. М.: Калвис, 2006. 128 с.
- 9 Крылов О. В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. С. 679.
- 10 Шитова Н. Б., Шляпин Д. А., Афонасенко Т. Н., Кудря Е. Н., Цырульников П. Г., Лихолобов В. А. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52, № 2. С. 259–265.
- 11 Носков А. С. Промышленный катализ в лекциях. М.: Калвис, 2005. 136 с.
- 12 Mashkovsky I. S., Baeva G. N., Stakheev A. Yu., Vargaftik M. N., Kozitsyna N. Yu., Moiseev I. I. // Mendeleev Commun. 2014. Vol. 24, No. 6. P. 355–357.
- 13 Zhao L., Wei Z., Zhu M., Dai B. // J. Ind. Eng. Chem. 2012. Vol. 18, No. 1. P. 45–48.
- 14 Komatsu T., Inaba K., Uezono T., Onda A., Yashima T. // Appl. Catal. A: Gen. 2003. Vol. 251. P. 315–326.
- 15 Ярулин А. Э., Креспо-Кесада М. Р., Егорова Е. В., Киви-Минскер Л. Л. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53, № 2. С. 263–271.
- 16 Машковский И. С., Ткаченко О. П., Баева Г. Н., Стахеев А. Ю. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50, № 5. С. 798–805.
- 17 Гайле А. А., Залищевский Г. Д. N-метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 2005. 703 с.
- 18 Краснов Н. К. Физическая химия: В 2 кн. М.: Высш. шк., 2001. Кн. 2. 319 с.
- 19 Wang Z., Yang L., Zhang R., Li L., Cheng Z., Zhou Z. // Catal. Today. 2016. Vol. 264. P. 37–43.
- 20 Barrios C. E., Bosco M. V., Baltanas M. A., Bonivardi A. L. // Appl. Catal. B: Environ. 2015. Vol. 179. P. 262–275.