

УДК 544.478.12:544.473-039.63:543.428.3:542.943-92

DOI: 10.15372/KhUR20170113

Особенности применения методов *in situ* РФЭС и масс-спектрометрии для исследования концентрационного гистерезиса в окислении метана на алюмоплатиновых катализаторах

И. А. ЧЕТЫРИН^{1,2,3}, И. П. ПРОСВИРИН^{1,2}, И. Ю. ПАХАРУКОВ^{1,2}, В. И. БУХТИЯРОВ^{1,2}

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: prosvirin@catalysis.ru

²Новосибирский государственный университет,
Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный университет,
Научно-образовательный центр энергоэффективного катализа,
Новосибирск, Россия

Аннотация

Методами *in situ* РФЭС и масс-спектрометрии исследован концентрационный гистерезис в реакции окисления метана на алюмоплатиновых катализаторах. Установлено, что активация катализаторов сопровождается частичным восстановлением платины. Определены границы существования концентрационного гистерезиса и влияние на них размера частиц активного компонента.

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, масс-спектрометрия, концентрационный гистерезис, алюмоплатиновые катализаторы

ВВЕДЕНИЕ

Явления гистерезисов, т. е. зависимости свойств функционирующей системы не только от внешних действующих на систему параметров, но и от предыстории данного состояния системы, распространены в гетерогенном катализе и обычно связаны с нелинейностью механизма каталитического процесса. Выявление причин появления таких гистерезисов актуально при исследовании механизма протекания процесса. Сравнительно недавно был обнаружен концентрационный гистерезис в реакции окисления метана на алюмоплатиновых катализаторах [1–3]. Так, при одинаковых внешних условиях (температура и парциальное давление реагентов) существует-

ет два устойчивых стационарных состояния системы с низкой и высокой каталитической активностью, которые могут быть реализованы при одинаковых внешних условиях, в зависимости от направления изменения соотношения реагентов (O_2 и CH_4). Изменяя параметры протекания концентрационного гистерезиса, можно в значительной степени повысить конверсию метана (от 10 до 90 %).

Таким образом, изучение явления концентрационного (кинетического) гистерезиса, в зависимости от таких факторов, как размер частиц активного компонента, тип используемого носителя, способ приготовления образца и т. д., в перспективе позволит управлять активностью и селективностью катализаторов в реакции окисления метана.

Для этого необходимо получить детальную информацию о составе адсорбционного слоя, состоянии активного компонента, изменении морфологии наночастиц непосредственно в ходе протекания каталитической реакции с одновременным тестированием каталитических свойств изучаемого катализатора.

Практическая реализация такого подхода имеет ряд методологических трудностей, одна из которых заключается в проблеме разрыва давлений, или pressure gap, хорошо известной в области "науки о поверхности". Действительно, физико-химические методы исследования поверхности преимущественно работают в условиях высокого и сверхвысокого вакуума, когда скорость протекания большинства каталитических реакций крайне низкая. Кроме того, воздействие реакционной среды может приводить к изменению зарядового состояния активного компонента [4, 5], в результате чего на поверхности могут образоваться новые (не регистрируемые в условиях сверхвысокого вакуума) активные центры, которые будут существенно отличаться от исходных и определять каталитические свойства изучаемой системы. Другой проблемой, возникающей при использовании предложенного подхода, является "размерный эффект", заключающийся в изменении электронных, адсорбционных и каталитических свойств образцов в зависимости от размера частиц активного компонента.

Перспективным решением данных проблем является совместное использование физико-химических методов, с возможностью проведения экспериментов в режиме *in situ* при давлениях реакционной смеси над образцом, на несколько порядков более высоких (10^{-1} – 10 мбар), чем в стандартных экспериментах, используемых в области "науки о поверхности" (10^{-6} – 10^{-9} мбар), и выборе в качестве объектов исследования нанесенных катализаторов с узким распределением частиц активного компонента по размерам.

Именно такой подход использован в данной работе при изучении природы концентрационного гистерезиса в реакции окисления метана на алюмоплатиновых катализаторах. Для решения этой задачи привлечены методы *in situ* РФЭС (установление зарядового состояния активного компонента) и масс-спектрометрия (анализ из-

менения состава газовой фазы над поверхностью образца) непосредственно в ходе протекания каталитической реакции окисления метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве объекта исследования выбран катализатор 1 мас. % Pt/ γ -Al₂O₃, с размером частиц нанесенного активного компонента (2 ± 0.2) нм и корочковым распределением платины по грануле носителя. Размер гранулы зерна катализатора составлял 0.25–0.5 мм. Ранее было показано, что данный катализатор обладает высокой каталитической активностью в реакции низкотемпературного окисления метана, а также высокой окислительно-восстановительной лабильностью [6, 7]. Эксперименты по исследованию влияния размера частиц на границы существования концентрационного гистерезиса проводились с образцом 1 мас. % Pt/ γ -Al₂O₃, размер частиц нанесенного активного компонента (8 ± 1) нм.

Методика приготовления образцов

Все катализаторы приготовлены методом пропитки, который основан на адсорбции предшественника на поверхность носителя из водного раствора нитрата платины (II) (Pt(NO₃)₂) [6], с последующей прокалкой образцов в потоке кислорода при температуре 400 °C. До реакции в образце с размером частиц 2 нм платина присутствовала в виде оксида (PtO₂). В образце со средним размером нанесенных частиц, равным 8 нм, перед проведением реакции нанесенная платина была восстановлена в потоке водорода при 600 °C до металлического состояния.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновские фотоэлектронные спектры измерены на фотоэлектронном спектрометре VG Escalab High Pressure с использованием AlK_α-излучения ($h\nu = 1486.6$ эВ). Данный спектрометр позволяет записывать фотоэлектронные спектры при давлении газа или реакционной смеси над образцом до 0.1 мбар [5].

С этой целью в камеру анализатора спектрометра встраивается специальная ячейка высокого давления и уплотняется витоновыми кольцами. Для создания перепада давления между ячейкой и другими частями спектрометра используется двухступенчатая дифференциальная откачка электронных линз и анализатора, рентгеновской пушки и квадрупольного масс-спектрометра с помощью высокопроизводительных диффузионных насосов. В ячейке имеются два отверстия малого диаметра (3–5 мм) – для входа рентгеновского излучения и для выхода фотоэлектронов в анализатор, а также для напуска газа или реакционной смеси.

Предварительно энергетическую шкалу спектрометра откалибровали относительно линий Au4f_{7/2} ($E_{\text{св}} = 84.0$ эВ), Ag3d_{5/2} (368.3 эВ) и Cu2p_{3/2} (932.7 эВ). Калибровку фотоэлектронных спектров, измеренных непосредственно *in situ*, проводили по линии Al2s (119.3 эВ) от носителя (γ -Al₂O₃), которая служила внутренним стандартом. Для повышения надежности получаемой спектральной информации дополнительно проводился анализ значения энергии связи и формы пика каждого скана во всех фотоэлектронных спектрах, с их последующим усреднением. Такая процедура необходима для минимизации возможных эффектов, вызванных как неравномерной подзарядкой образца под воздействием реакционной смеси, рентгеновского излучения, так и возможной адсорбцией углеводородов из паров диффузионного масла на поверхность катализатора в ходе проведения экспериментов *in situ*. Измерение фотоэлектронных спектров проводилось с шагом по энергии связи в 0.1 эВ и временем накопления 1 с. Количество сканов для измеряемых спектров определялось индивидуально, как компромисс между временем накопления и качеством получаемого усредненного сигнала. Следует отметить, что состояние платины оставалось стабильным на протяжении всего эксперимента (время записи спектров до 8 ч) во всех ключевых точках гистерезиса. Анализ фотоэлектронных спектров проводился по линиям Pt4f + Al2p, Al2s, C1s и O1s. Ошибка в определении значения энергии связи фотоэлектронных пиков составила 0.1 эВ. Обзорные спектры записывались с энергией пропускания HV = 100 эВ,

отдельные регионы – 20 эВ. Определение относительного содержания элементов на поверхности катализаторов и соотношение атомных концентраций осуществлялось по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности [8].

Контроль температуры в ходе проведения экспериментов осуществлялся с помощью хромель-алюмелевой термопары, впаянной в корпус держателя образцов. Все *in situ* эксперименты проведены при температуре (460±0.6) °С, выбранной на основании литературных данных [1–3].

Масс-спектрометрические измерения

Для анализа чистоты напускаемых газов (метан и кислород), анализа изменения состава газовой фазы над поверхностью образца непосредственно в ходе катализической реакции и определения границ существования концентрационного гистерезиса использовался квадрупольный масс-спектрометр с независимой дифференциальной откачкой QME-220 производства фирмы Pfeiffer (Германия). Детектором ионов служил вторичный электронный умножитель, который обеспечивает высокую чувствительность прибора. Задержка между точками измерения составляла 0.5 с, что обеспечивало необходимую скорость сканирования по измеряемым массам. В ходе экспериментов измеряли следующие сигналы: H₂ (*m/z* 2), CH₄ (*m/z* 15 и *m/z* 16), H₂O (*m/z* 18), CO (*m/z* 28), O₂ (*m/z* 16 и *m/z* 32) и CO₂ (*m/z* 44).

Напуск реагентов осуществлялся с помощью прецизионных регуляторов расхода газа SEC-Z512MGX (Horiba, Япония). Для измерения давления реакционной смеси в катализической ячейке применяли датчик абсолютного давления Baratron MKS-121A (MKS, США), работающий в диапазоне давлений от 10⁻³ до 1 мбар.

Все эксперименты проводили при постоянной концентрации метана в реакционной смеси ($P(\text{CH}_4) \sim 0.008$ мбар), концентрация кислорода варьировалась в диапазоне давлений 0.002–0.02 мбар.

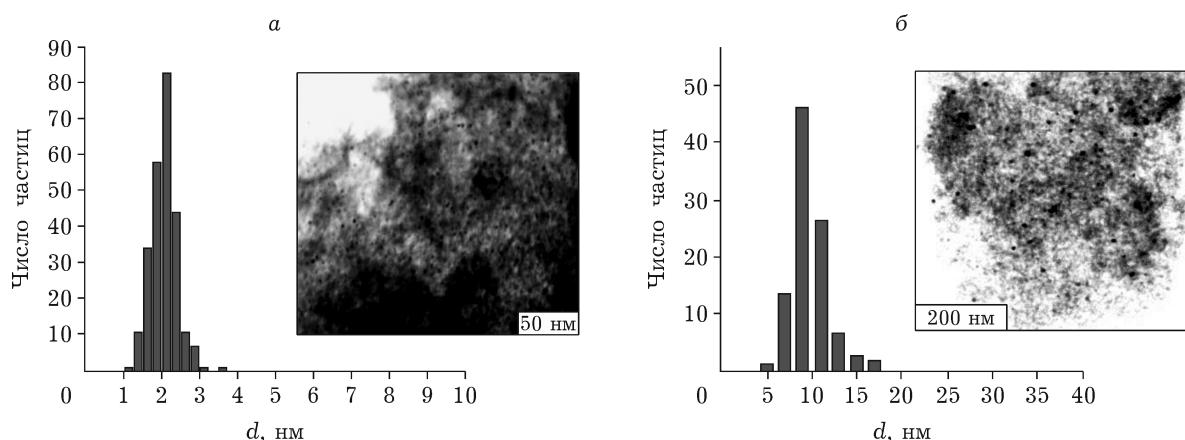


Рис. 1. Снимки ЭМВР и гистограмма распределения частиц нанесенной платины по размеру для образцов 1 мас. % Pt/ γ -Al₂O₃ с размером частиц платины 2 (а) и 8 нм (б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение частиц нанесенной платины по размеру методом электронной микроскопии высокого разрешения

Анализ образцов методом ЭМВР показал, что приготовленные образцы обладают узким распределением нанесенных частиц платины по размерам (рис. 1). Далее в работе использовался средний номинальный размер ($d_{\text{cp Pt}}$) частиц, равный 2 и 8 нм.

Ex situ РФЭС-исследование алюмоплатиновых катализаторов и реперных образцов

С целью определения исходного состояния платины в катализаторе все образцы исследованы методом РФЭС. Обнаружено, что для образца Pt/ γ -Al₂O₃ ($d_{\text{cp Pt}} = 2$ нм) платина полностью находится в оксидном состоянии, а для образца Pt/ γ -Al₂O₃ ($d_{\text{cp Pt}} = 8$ нм) – в виде металла (рис. 2).

Для дальнейшего анализа изменений зарядового состояния нанесенной платины в процессе реакции окисления метана предва-

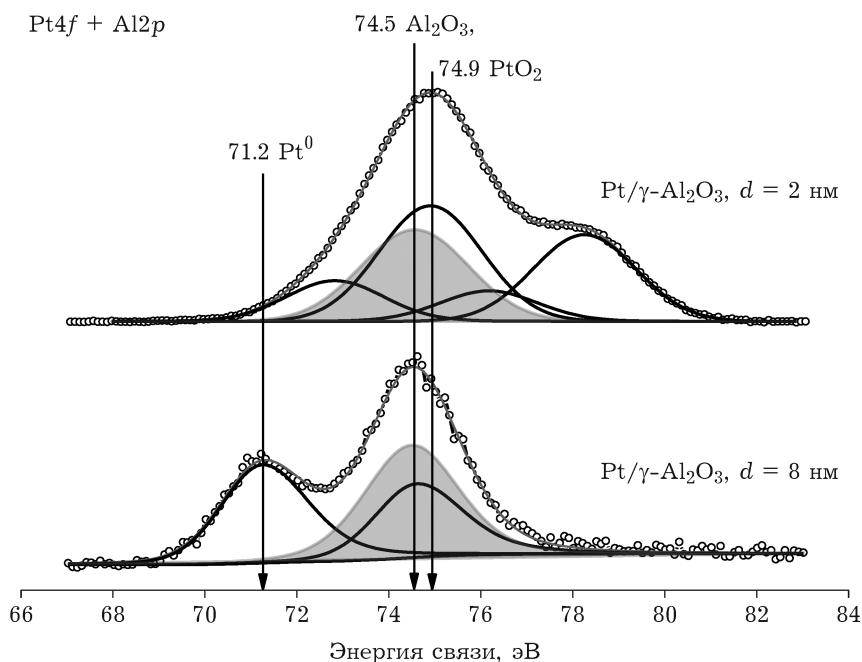


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры региона Pt4f + Al2p исходных алюмоплатиновых катализаторов.

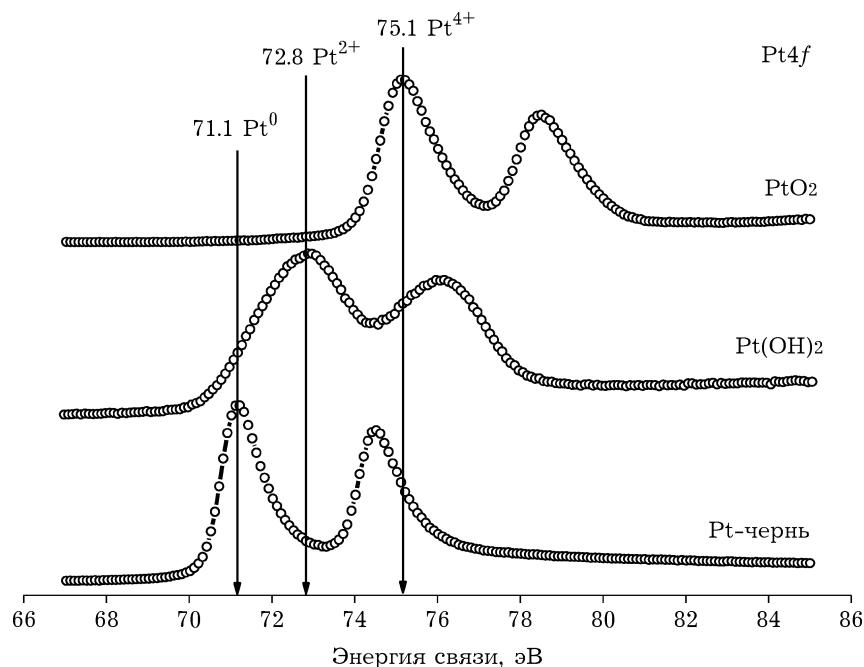


Рис. 3. РПЭ-спектры реперных соединений платины.

рительно измерены фотоэлектронные спектры ряда реперных соединений платины с различными степенями окисления Pt (0, 2+, 4+) (рис. 3). Это должно существенно повысить достоверность спектральной информации, полученной уже непосредственно при проведении измерений *in situ* в ходе реакции окисления метана и при последующем разложении фотоэлектронных пиков на отдельные спектральные компоненты.

Следует отметить, что при исследовании методом РПЭС состояний платины на поверхности Pt/ γ -Al₂O₃-катализаторов их анализ в значительной степени затруднен, во-первых, вследствие низкого содержания платины в катализаторе (обычно в пределах 1 мас. %), а во-вторых, вследствие перекрывания спектральных линий платины Pt4f и алюминия Al2p. На рис. 4 представлены спектры региона Pt4f + Al2p для образцов с равномерным и корочковым распределением платины соответственно. Видно (см. рис. 4, a), что при равномерном распределении платины по грануле сигнал от платины настолько низкоинтенсивен, что идентификация ее зарядового состояния затруднительна, тем более в условиях *in situ*, когда интенсивность пиков существенно падает вследствие рассеяния фотонов в газовой фазе. Однако при

корочковом распределении платины (см. рис. 4, б) интенсивность сигнала Pt4f сопоставима с интенсивностью пика Al2p, благодаря чему эти образцы пригодны для изучения методом РПЭС, в том числе в режиме *in situ*.

Для решения проблемы выделения сигнала Pt4f из общего спектра (Pt4f + Al2p), дополнительно измерены спектры регионов Al2p и Al2s от носителя (γ -Al₂O₃) в режиме *in situ*, т. е. непосредственно в условиях существования концентрационного гистерезиса. По ним определены их спектральные характеристики; спектры предварительно нормированы по линии Al2s от исследуемых образцов. Полученные параметры пика Al2p в дальнейшем использовались при разложении региона Pt4f + Al2p на отдельные спектральные компоненты. На рис. 5 в качестве примера приведено выделение сигнала Pt4f из общего спектра для исходной поверхности образца Pt/ γ -Al₂O₃ с $d = 2$ нм, которое заключалось в вычитании из общего спектра Pt4f + Al2p пика Al2p от носителя, предварительно отнормированного по линии Al2s для измеренного образца. Следует отметить, что *in situ* эксперименты, проведенные с носителем (γ -Al₂O₃), показали полное отсутствие как активности носителя в реакции окисления метана, так и концентрационного гистерезиса.

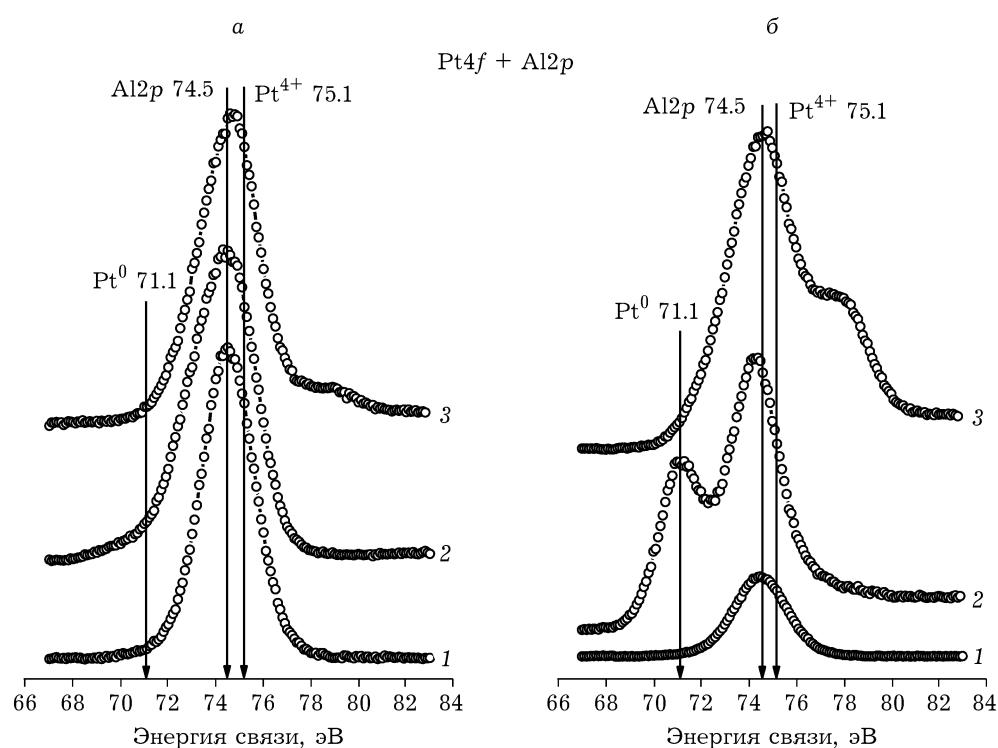


Рис. 4. Al $2p$ + Pt $4f$ РФЭ-спектры алюмоплатиновых катализаторов (1 мас. % Pt/ γ -Al $_2$ O $_3$) с равномерным (а) и корочковым распределением (б) активного компонента по грануле.

Особое внимание при проведении *in situ* экспериментов уделялось анализу пика C $1s$, поскольку поверхность образца под влиянием реакционной среды (метан + кислород)

может значительно зауглероживаться, что приводит к блокировке активных центров катализатора и, как следствие, к ухудшению катализитических свойств исследуемой системы.

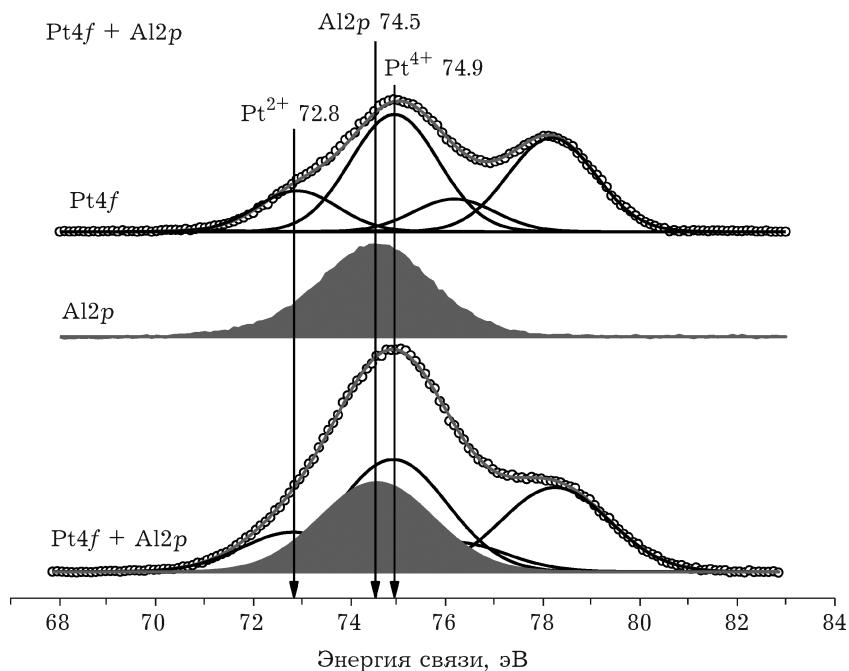


Рис. 5. Выделение сигнала Pt $4f$ из суммарного спектра Pt $4f$ + Al $2p$.

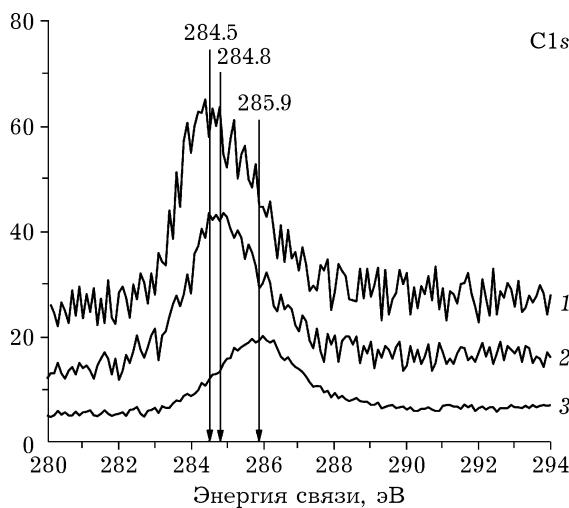


Рис. 6. РПЭ-спектры C1s образца 1 мас. % Pt/γ-Al₂O₃, $d = 2$ нм, записанные в атмосфере: 1 – метана ($P = 0.01$ мбар, $T = 500$ °C), 2 – кислорода ($P = 0.01$ мбар, $T = 30$ °C) в присутствии катализатора; 3 – спектр газовой фазы (давление метана $P = 0.01$ мбар, $T = 30$ °C).

мы [9–11]. Для того чтобы оценить возможное влияние адсорбированного углерода на катализитические свойства исследуемых образцов в ходе протекания концентрационного гистерезиса в реакции окисления метана, нами измерены спектры C1s в потоке метана при 500 °C и кислорода при комнатной температуре (давление реагентов 0.01 мбар); также был записан спектр C1s от газовой фазы метана (рис. 6). Обнаружено, что в потоке кислорода на поверхности катализатора присутствует углерод с $E_{\text{cb}} = 284.8$ эВ, которое характерно для углеводородов и, возможно, связано с тем, что часть масла из диффузионных насосов попадает в ячейку высокого давления. В атмосфере метана наблюдается пик C1s, со значением энергии связи 284.5 эВ, которое характерно для графитоподобных отложений на поверхности образца. Од-

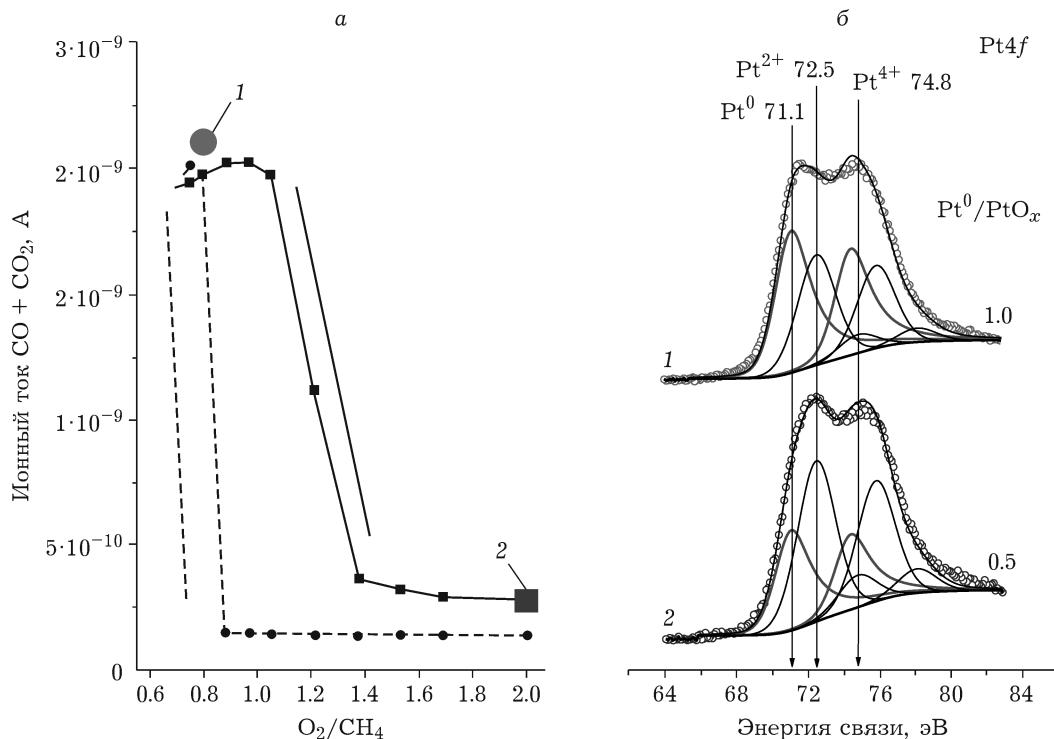


Рис. 7. Концентрационный гистерезис в реакции окисления метана на катализаторе 1 мас. % Pt/γ-Al₂O₃ ($d_{\text{cp Pt}} = 2$ нм) сопровождающийся изменением электронного состояния нанесенной платины: а – уровень суммарного ионного тока от CO и CO₂, соответствующий превращению метана в реакции окисления при снижении и последующем повышении содержания кислорода в смеси; направление стрелок схематично показывает направление изменения содержания кислорода; б – фотоэлектронные спектры Pt4f, измеренные в активном (1) и неактивном (2) состоянии платины в условиях концентрационного гистерезиса.

нако следует учитывать, что в составе данного пика также присутствуют дополнительные пики от газовой фазы метана и от углеводородов на поверхности. Также видно, что различия в интегральных интенсивностях соответствующих пиков (в атмосфере метана и кислорода) практически несущественны. Таким образом, блокировки поверхности образца углеродными отложениями вследствие разложения метана, что могло бы привести к ухудшению каталитических свойств исследуемых образцов, не наблюдается. Иными словами, зауглероживания поверхности катализатора в данном случае не происходит.

In situ исследование образца Pt/ γ -Al₂O₃ с d_{cp Pt} = 2 нм

Проведенные эксперименты *in situ* в условиях, близких к испытаниям в каталитичес-

ком реакторе при атмосферном давлении [1–3] (температура и диапазон изменения соотношений реагентов), указывают на концентрационный гистерезис (рис. 7, *a*). Направление стрелок схематично показывают направление изменения содержания кислорода в реакционной смеси при постоянном содержании метана.

Измерение фотоэлектронных спектров в ходе реакции велось одновременно с контролем концентраций компонентов газовой фазы непосредственно над катализатором в режиме *in situ*. Анализ РФЭ-спектров показал, что при переходе катализатора в активированное состояние происходит сдвиг линии Pt4f платины в сторону меньших значений энергии связи, а это указывает на изменение ее зарядового состояния (см. рис. 7, *b*). Это предположение подтверждается результатами разложения спектров Pt4f на отдельные компоненты (Pt⁰ – E_{cb} = 71.1–71.2 эВ, Pt²⁺ – E_{cb}

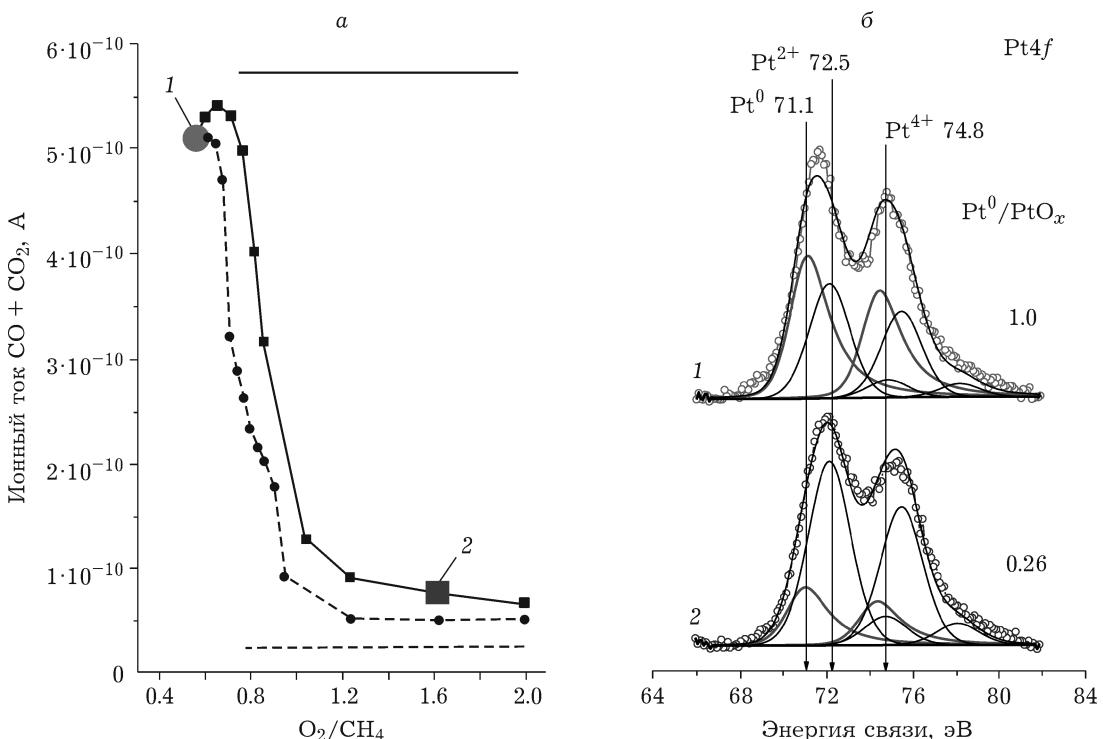


Рис. 8. Концентрационный гистерезис в реакции окисления метана на катализаторе 1 мас. % Pt/ γ -Al₂O₃ (d_{cp Pt} = 8 нм), сопровождающийся изменением электронного состояния нанесенной платины: *a* – уровень суммарного ионного тока от CO и CO₂, соответствующий превращению метана в реакции окисления при снижении и последующем повышении содержания кислорода в смеси; направление стрелок схематично показывает направление изменения содержания кислорода; *б* – фотоэлектронные спектры Pt4f, измеренные в активном (1) и неактивном (2) состоянии платины в условиях концентрационного гистерезиса. Условия проведения процесса: P(CH₄) = 0.008 мбар, P(O₂) = 0.02–0.002 мбар, T = 460 °C.

$= 72.4\text{--}72.5$ эВ, $\text{Pt}^{4+} - E_{\text{cb}} = 74.7\text{--}74.8$ эВ). Таким образом, переход катализатора в активное состояние сопровождается частичным восстановлением платины.

Анализ изменения соотношения атомных концентраций платины и алюминия в активной и неактивной фазе гистерезиса данного образца свидетельствует о незначительном спекании частиц активного компонента в условиях концентрационного гистерезиса (соотношение атомных концентраций Pt/Al при активации катализатора снижается с 0.4 до 0.3).

In situ исследование образца $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $d_{\text{cp Pt}} = 8$ нм

Для образца с размером частиц $d_{\text{cp Pt}} = 8$ нм наблюдается значительное сужение петли гистерезиса (рис. 8, а), однако линия Pt4f смещается с 72.1 до 71.6 эВ (см. рис. 8, б), что, как и в случае образца с размером частиц 2 нм, свидетельствует о частичном восстановлении платины. Сужение петли гистерезиса может быть связано как с взаимным влиянием размерного эффекта, так и с изменением доступной для реакции поверхности активного компонента катализатора [5, 12–17].

Данный катализатор проявляет хорошую термическую стабильность в условиях концентрационного гистерезиса при $T = 460$ °С, что подтверждают результаты анализа изменения соотношения атомных концентраций Pt/Al (~0.1) в активной и неактивной фазах гистерезиса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты, проведенные методами РФЭС и масс-спектрометрии непосредственно в ходе реакции окисления метана на алюмоплатиновых катализаторах в условиях концентрационного гистерезиса, позволили провести корреляцию между изменением зарядового состояния платины и переходом системы из низкоактивного в высокоактивное состояние. Установлено, что активация и обратная деактивация алюмоплатиновых катализаторов обусловлена частичным восстановлением и окислением активного компонента. Соотношение металлической и оксидной форм платины существенно отличается для высокоактивного и низкоактивного состояния, в

том числе и при одном и том же соотношении кислород/метан.

Обнаружено влияние размера нанесенных частиц активного компонента на ширину петли концентрационного гистерезиса. Увеличение размера частиц платины, приводит к сужению петли гистерезиса, что может быть связано с изменением площади активного компонента, доступного для реакции. Варьирование размера частиц активного компонента, дает возможность управлять активностью и селективностью образца в реакции окисления метана в зависимости от условий концентрационного гистерезиса.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проекты № 0303-2016-0001 и № 0303-2016-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пахаруков И. Ю., Бекк И. Э., Матросова М. М., Бухтияров В. И., Пармон В. Н. // Докл. АН. Физ. химия. 2011. Т. 439, № 2. С. 211–214.
- 2 Pakharukov I., Stakheev A., Beck I., Zubavichus Y., Murzin V., Parmon V., Bukhtiyarov V. // ACS Catal. 2015. Vol. 5 (5). P. 2795–2804.
- 3 Pakharukov I. Yu., Prosvirin I. P., Chetyrin I. A., Bukhtiyarov V. I., Parmon V. N. // Catal. Today. 2016. Vol. 278 (1). P. 135–139.
- 4 Knop-Gericke A., Kleimenov E., Havecker M., Blume R., Teschner D., Zafeiratos S., Schlägl R., Bukhtiyarov V. I., Kaichev V. V., Prosvirin I. P., Nizovskii A. I., Bluhm H., Barinov A., Dudin P., Kiskinova M. // Adv. Catal. 2009. Vol. 52. P. 213–272.
- 5 Bukhtiyarov V. I., Kaichev V. V., Prosvirin I. P. // Topics in Catalysis. 2005. Vol. 32 (1). P. 3–15.
- 6 Beck I. E., Bukhtiyarov V. I., Pakharukov I. Y., Zaikovsky V. I., Kriventsov V. V., Parmon V. N. // J. Catal. 2009. Vol. 268. P. 60–67.
- 7 Велигжанин А. А., Зубавичус Я. В., Чернышов А. А., Тригуб А. Л., Хлебников А. С., Низовский А. И., Худорожков А. К., Бекк И. Э., Бухтияров В. И. // ЖСХ. 2010. Т. 51. С. 26–32.
- 8 Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D. // Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Ed. by J. Chastain. Perkin-Elmer, Eden Prairie, Minnesota, 1978.
- 9 Korup O., Geske M., Mavlyankariev S., Schlägl R., Horn R. // Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2010. Vol. 55 (2). P. 149–150.
- 10 Korup O., Schlägl R., Horn R. // Catal. Today. 2012. Vol. 181 (1). P. 177–183.
- 11 Korup O., Goldsmith C.F., Weinberg G., Geske M., Kandemir T., Schlägl R., Horn R. // J. Catal. 2013. Vol. 297. P. 1–16.
- 12 Garetto T. F., Apesteguia C. R. // Catal. Today. 2000. Vol. 62 (2–3). P. 189–199.
- 13 Burch R., Loader P. K. // Appl. Catal. B. Environ. 1994. Vol. 5 (1–2). P. 149–164.
- 14 Kobayashi M., Kanno T., Konishi A., Takeda H. // React. Kinet. Catal. Lett. 1988. Vol. 37 (1). P. 89–93.

- 15 Niwa M., Awano K., Murakami Y. // Appl. Catal. 1983. Vol. 7 (3). P. 317–325.
- 16 Marceau E., Che M., Saint-Just J., Tatibouét J. M. // Catal. Today. 1996. Vol. 29 (1–4). P. 415–419.
- 17 Drozdov V. A., Tsyrulnikov P. G., Popovskii V. V., Bulgakov N. N., Moroz E. M., Galeev T. G. // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. Vol. 27 (2). P. 425–427.