

УДК 547.279.3:547.279.1:542.97:547.261

## Селективное каталитическое превращение диметилдисульфида в диметилсульфид

А. В. МАШКИНА, Л. Н. ХАЙРУЛИНА

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: amash@catalysis.ru*

(Поступила 27.05.13; после доработки 21.06.13)

### Аннотация

Исследована реакция диметилдисульфида с метанолом при 250–400 °С под действием катализаторов, содержащих на поверхности сильные кислотные центры: аморфного алюмосиликата, цеолитов HNaY и HZSM-5 и алюмохромовых катализаторов. В их присутствии основным продуктом реакции является диметилсульфид, который образуется в результате взаимодействия одной молекулы дисульфида с двумя молекулами метанола. Среди алюмосиликатных катализаторов наибольшей активностью обладает чистый цеолит HZSM-5, при модифицировании оксидами кобальта или хрома его каталитические характеристики не улучшаются. Эффективными в образовании диметилсульфида оказались катализаторы, содержащие оксид хрома на оксиде алюминия, причем их активность возрастает с повышением содержания хрома в катализаторе. Скорость реакции в присутствии хромсодержащих катализаторов увеличивается прямо пропорционально с ростом концентраций диметилдисульфида и метанола, а также с повышением температуры. Кажущаяся энергия активации составляет  $(67 \pm 2)$  кДж/моль. Реакция метанола с диметилдисульфидом в присутствии алюмохромовых катализаторов протекает селективно и с высокой производительностью по диметилсульфиду.

**Ключевые слова:** катализаторы, диметилдисульфид, диметилсульфид метанол

### ВВЕДЕНИЕ

При очистке от меркаптанов газоконденсатов, нефтей и нефтепродуктов в больших количествах образуется диметилдисульфид (ДМДС). Перспективное направление его переработки – получение на его основе диметилсульфида (ДМС), важного серосодержащего соединения. Диметилсульфид используется в качестве экстрагента и одоранта газа; как исходное соединение для синтеза диметилсульфоксида – лекарственного препарата; в качестве растворителя при производстве полисульфонов и при полимеризации акрилонитрила; как комплексообразователь для процессов экстракции благородных и редких металлов, а также ароматических углеводородов из нефтепродуктов.

Диметилсульфид целесообразно получать гетерогенно-каталитическим методом. Как показано в работах [1–4], при 150–350 °С в инертной среде под действием твердых оксидных и сульфидных катализаторов происходит разрыв связей S–S и C–S в ДМДС и возникновение фрагментов  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{S}$ , взаимодействие которых приводит к образованию ДМС. Также протекают реакции образования метантиола (МТ), сероводорода, сероуглерода, метана, этилена, смол. В результате выход ДМС не превышает 60 %, кроме того, возникает проблема утилизации больших объемов экологически вредных отходов. Ранее мы установили [5, 6], что при использовании в качестве катализатора оксида алюминия выход ДМС можно существенно повысить, если проводить реакцию превраще-

ния ДМДС в присутствии метанола. Дело в том, что при разложении на его поверхности легче, нежели из ДМДС, образуются  $\text{CH}_3$ -группы, необходимые для получения ДМС. Исследования реакции в присутствии катализаторов с различными кислотно-основными свойствами показали [2, 7], что превращение ДМДС – гетеролитический процесс. Для проявления высокой активности и селективности поверхность катализатора должна содержать как сильные бренстедовские и льюисовские кислотные центры, так и основные центры умеренной силы. Такими свойствами обладают некоторые алюмосиликатные и алюмооксидные катализаторы.

В настоящей работе с целью разработки селективного процесса синтеза ДМС исследованы закономерности реакции ДМДС с метанолом в присутствии ряда катализаторов, содержащих на поверхности сильные кислотные центры.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали метанол квалификации “х. ч.” и ДМДС квалификации “ч.”. Носителями катализаторов служили готовые образцы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{\text{уд}} = 270 \text{ м}^2/\text{г}$ ), аморфный алюмосиликат  $\text{AlSi}$  ( $S_{\text{уд}} = 310 \text{ м}^2/\text{г}$ ), цеолиты  $\text{HNaY}$  ( $S_{\text{уд}} = 800 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и  $\text{HZSM-5}$  с  $\text{Si}/\text{Al} = 23$  ( $S_{\text{уд}} = 500 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Нанесенные катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости предварительно прокаленных носителей водными растворами ацетата кобальта или хромового ангидрида. После пропитки образцы выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение 12 ч и высушивали при  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  (5 ч), затем прокаливали в токе сухого воздуха в течение 5 ч при  $T = 500\text{--}530 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Каталитические опыты проводили в проточной установке при атмосферном давлении. В сатураторы, заполненные ДМДС и метанолом и помещенные в термостаты, подавали гелий из баллона. После смешения насыщенный ДМДС и метанолом газ направляли в нагретый до определенной температуры реактор с катализатором (размер зерен  $0.25\text{--}0.5 \text{ мм}$ ). Отбор проб проводили в течение примерно 2 ч с интервалом в 45 мин. Продукты реакции анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД с ка-

тарометром (колонка  $2 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ , заполненная Поралаком Q+R (1 : 1); газ-носитель – гелий).

За время контакта  $\tau$  принимали отношение объема катализатора к скорости газового потока при комнатной температуре и атмосферном давлении. На основании анализа рассчитывали степень конверсии ДМДС ( $X$ ), выход продуктов реакции – как отношение концентрации образовавшегося продукта к исходной концентрации субстрата, а также скорость превращения ДМДС ( $w$ ) при  $X = 70 \%$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Закономерности каталитического превращения ДМДС в смеси с метанолом исследовали при различных температурах, концентрациях реагентов и временах контакта. Основным продуктом превращения ДМДС в смеси с метанолом на всех катализаторах – ДМС, в небольшом количестве образовывались также МТ и сероводород. Увеличение времени контакта при постоянных температуре и концентрации реагентов приводило к росту степени конверсии ДМДС и выхода ДМС. На рис. 1 приведены результаты по превращению ДМДС в смеси с метанолом в присутствии катализатора  $\text{HZSM-5}$  при  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Как видно, выход ДМС значительно превышал степень конверсии ДМДС. Установлено, что с

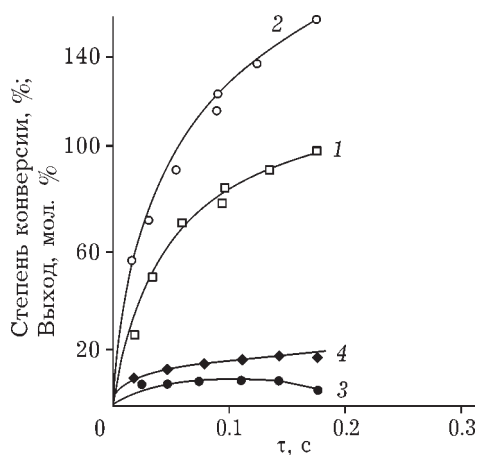


Рис. 1. Влияние времени контакта  $\tau$  на степень конверсии ДМДС при его реакции с метанолом (1) и на выходы ДМС (2), МТ (3),  $\text{H}_2\text{S}$  (4). Катализатор  $\text{HZSM-5}$ ,  $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

ТАБЛИЦА 1

Данные по концентрациям метанола, прореагировавшего с диметилдисульфидом (ДМДС), и образовавшегося диметилсульфида (ДМС).  $X = 65-80\%$

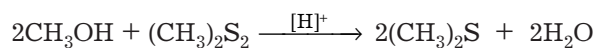
Катализаторы	Температура, °С	Концентрация, ммоль/л	
		Метанол	ДМС
HNaY	350	0.69	0.73
HZSM-5	350	0.60	0.63
	250	0.64	0.65
HZSM-5 + связующее	350	0.51	0.55
2.5 % CoHZSM-5	250	0.74	0.68
	350	0.71	0.74
5 % CoHZSM-5	250	0.75	0.71
	350	0.91	0.84
10 % CoHZSM-5	250	0.79	0.82
1.5 % CrHZSM-5	250	0.90	0.94
	350	0.71	0.85
0.5 % Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	0.72	0.80
1.5 % Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	0.84	0.79
3.0 % Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	0.83	0.87

увеличением молярного отношения метанола к ДМДС ( $M$ ) выход ДМС на всех катализаторах увеличивался и достигал максимальной величины при  $M \geq 2$ . Например, при 350 °С на цеолите HZSM-5 при  $X = 70\%$  получены следующие результаты:

$M$	1	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
Выход ДМС, мол. %	70	92	100	112	115	113

Количество метанола, прореагировавшего с ДМДС, в пределах погрешности эксперимента соответствовало концентрации образовавшегося ДМС (табл. 1).

Аналогичные закономерности получены и для других исследованных нами катализаторов. Следовательно, имеет место реакция



Сравнительный анализ катализаторов по активности в реакции ДМДС с метанолом сделан по скоростям превращения дисульфида. Для каждого катализатора проводили опыты при постоянных температуре и концентрациях реагентов и различных временах контакта. По кинетическим кривым определяли время контакта, при котором степень конверсии дисульфида составляла 70 %, рассчитывали скорость реакции и выходы продуктов. Обнаружено, что при постоянном молярном соот-

ношении метанола и ДМДС степень конверсия ДМДС не зависит от начальной концентрации реагента. Все опыты проведены при начальных концентрациях ДМДС, примерно равных 1.4 об. %, метанола – 3.5 об. %;  $M = 2.4-2.6$ . Результаты приведены в табл. 2.

Таким образом, в присутствии аморфного алюмосиликата, имеющего относительно слабокислотную поверхность [8], реакция образования ДМС при 350 °С протекает с небольшой скоростью, а помимо ДМС с высоким выходом образуется МТ. Цеолит HNaY с большей кислотностью поверхности [3] проявляет повышенную активность, но в его присутствии выход МТ также существенен. Цеолит HZSM-5, содержащий сильные кислотные центры [3, 4], при 250 °С по активности в реакции превращения ДМДС в ДМС практически не отличается от аморфного алюмосиликата. С увеличением температуры опыта (табл. 3) наблюдается рост степени конверсии ДМДС и выхода ДМС. Активность цеолита HZSM-5 в течение опыта снижается, например, при 350 °С за 2 ч степень конверсии ДМДС и выход ДМС уменьшились в 2.3 раза. Вероятно, под влиянием сильных брэнстедовских кислотных центров образуются полимерные соединения типа  $(\text{CH}_2\text{S}_n)$  [9].

ТАБЛИЦА 2

Влияние состава алюмосиликатных катализаторов на скорость реакции диметилдисульфида с метанолом ( $w$ ) и на выходы продуктов реакции ( $X = 70\%$ ,  $M = 2.4-2.6$ )

Катализаторы	$T, ^\circ\text{C}$	$w,$ ммоль/(ч · $\Gamma_{\text{кат}}$ )	Выход, мол. %		
			$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$\text{CH}_3\text{SH}$	$\text{H}_2\text{S}$
AlSi	350	3.1	88	23	3
HNaY	350	13.6	112	14	1
HZSM-5	250	4.1	100	10	8
	350	28.0	117	7	5
HZSM + связующее	250	2.2	112	7	5
	350	18.4	100	18	2
2.5 % Co/HZSM-5	250	10.5	100	20	1
	250*	12.2	92	22	1
	350	19.4	98	15	4
	350*	21.0	104	14	4
5 % Co/HZSM-5	250	14.9	64	36	2
	350	13.9	118	8	1
	350*	17.0	92	20	2
10 % Co/HZSM-5	250	10.5	92	23	1
1.5 % Cr/HZSM-5	250	3.8	100	14	2
	250*	4.5	104	6	10
	350	20.9	120	8	1
	350*	15.5	116	8	2
1.5 % Cr/AlSi	350	3.9	95	21	2

\*Катализатор перед опытом обработан смесью 15 %  $\text{H}_2\text{S}$  + 85 %  $\text{H}_2$  при  $T = 400^\circ\text{C}$ , 1 ч.

Для практических целей цеолит нужно использовать в гранулированном виде, что достигается за счет введения в него алюмооксидного связующего. Однако нами установлено, что после введения в цеолит HZSM-5 связующего устойчивость катализатора не повышается, а скорость образования ДМС уменьшается примерно в 1.5 раза (см. табл. 2).

Добавка 2.5–10 % кобальта к цеолиту HZSM-5 приводит к увеличению активности катализатора при 250 °C в 2.6–3.6 раза. Известно [10], что после введения кобальта в высококремнеземный цеолит в водородной форме концентрация на поверхности брэнстедовских и льюисовских кислотных центров от  $\text{Al}^{3+}$  снижается и возникают новые сильные льюисовские кислотные центры (катионы  $\text{Co}^{2+}$ ), которые участвуют в образовании ДМС. Однако при 350 °C активность кобальтоцеолитных катализаторов по сравнению с чистым цеолитом снижается в 1.4 раза, а устойчивость катализаторов остае-

ТАБЛИЦА 3

Данные по степени конверсии диметилдисульфида ( $X$ , %) и выходам продуктов реакции при различных температурах и временах контакта  $\tau$  в присутствии цеолита HZSM-5 ( $M = 2.4-2.6$ )

$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{c}$	$X, \%$	Выход продуктов, мол. %		
			$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$\text{CH}_3\text{SH}$	$\text{H}_2\text{S}$
250	0.30	40	54	5	6
	0.64	70	100	8	10
	0.85	83	120	6	15
300	0.15	56	72	12	8
	0.18	70	110	9	6
	0.25	81	116	7	15
350	0.03	44	74	5	2
	0.10	78	120	8	10
	0.15	95	146	7	14
400	0.02	43	50	10	7
	0.04	70	96	11	12
	0.06	81	106	8	18

ся низкой. После введения в цеолит HZSM-5 оксида хрома в количестве 1.5 мас. % Cr активность катализатора по сравнению с чистым цеолитом не изменяется или даже понижается. Добавка оксида хрома к аморфному алюмосиликату также не способствует увеличению активности катализатора в реакции ДМДС с метанолом. Обработка кобальто- и хромсодержащих цеолитов смесью 15 % H<sub>2</sub>S + 85 % H<sub>2</sub> при 400 °С в течение 1 ч практически не влияет на активность катализаторов. Причина этого нами не установлена. Возможно, ввиду того, что процесс на катализаторах Co/HZSM-5 и Cr/HZSM-5 в значительной степени протекает на поверхности самого цеолита, активность катализаторов не зависит от наличия в них Co и Cr.

Оксиды переходных металлов, нанесенные на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержат на поверхности сильные кислотные центры [4], и эти катализаторы активны в реакции образования ДМС из ДМДС и метанола. Мы исследовали закономерности реакции ДМДС с метанолом в присутствии оксида хрома, нанесенного в различных количествах на оксид алюминия. Найдено, что при постоянной температуре варь-

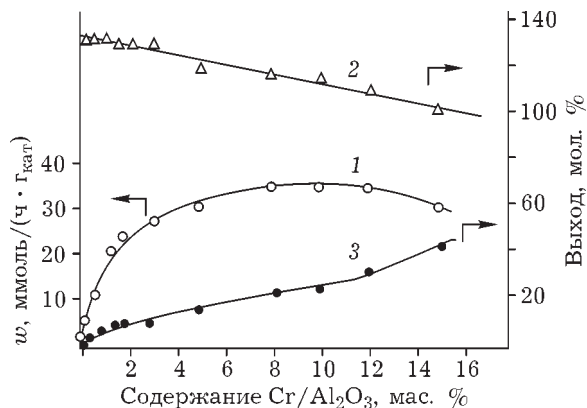


Рис. 2. Активность алюмохромовых катализаторов в реакции диметилдисульфида с метанолом: 1 – скорость превращения ДМДС; 2, 3 – выходы ДМС и МТ соответственно. T = 350 °С.

ирование времени контакта приводит к росту степени конверсии ДМДС и выхода продуктов (табл. 4). В присутствии алюмохромовых катализаторов скорость превращения ДМДС значительно выше, чем на оксиде алюминия, и зависит от содержания в них хрома (рис. 2). После введения 0.12 мас. % Cr в γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> скорость превращения ДМДС при 350 °С повышается примерно в 2.6 раза, при

ТАБЛИЦА 4

Влияние времени контакта на степень конверсии диметилдисульфида и выход продуктов в присутствии алюмохромовых катализаторов (T = 350 °С, M = 2.4–2.6)

Катализаторы	τ, с	X, %	Выход, мол. %		Катализаторы	τ, с	X, %	Выход, мол. %	
			(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	CH <sub>3</sub> SH				(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	CH <sub>3</sub> SH
0.25 % Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	36	67	2.2	5.0 % Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	48	82	5.8
	0.32	70	130	4.2		0.09	70	120	8.4
	0.40	81	151	4.9		0.13	81	140	9.7
	0.53	98	182	5.9		0.22	98	168	12.1
0.5 % Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	44	82	2.1	10.0 % Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	46	72	6.9
	0.26	70	132	3.5		0.08	70	120	7.7
	0.35	81	154	4.0		0.14	81	144	8.8
	0.46	92	173	4.5		0.18	97	175	8.2
1.5 % Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	36	56	7.0	15 % Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	46	48	21.6
	0.13	70	130	4.1		0.08	70	98	19.2
	0.18	90	166	6.3		0.20	88	140	15.0
	0.22	100	187	3.0		0.15	96	167	12.0
3.0 % Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	30	56	1.8	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	30	2	28.5
	0.10	70	132	4.2		0.14	70	15	62
	0.14	86	162	5.2		0.18	80	16	70
	0.20	95	178	5.7		0.26	91	19	74

дальнейшем увеличении содержания хрома она растет и для 10 % Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> почти в 17 раз превышает скорость превращения на чистом оксиде алюминия. Увеличение активности катализатора с ростом содержания в нем хрома может быть связано с изменением кислотности поверхности. В исходном оксиде алюминия имеется очень незначительное количество сильных брэнстедовских кислотных центров ( $PA^k = 1270$  кДж/моль), присутствуют льюисовские кислотные центры (в основном средней силы и немного сильных центров). После введения хрома в оксид алюминия на поверхности катализатора появляются более сильные брэнстедовские кислотные центры ( $PA^k = 1200-1245$  кДж/моль), их содержание на порядок превышает концентрацию сильных брэнстедовских кислотных центров на чистом оксиде алюминия. Добавка оксида хрома к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к снижению концентрации сильных льюисовских кислотных центров и к увеличению концентрации центров средней силы.

Изменение активности хромсодержащих катализаторов может быть связано также с состоянием хрома. В работе [11] показано, что при содержании хрома до 2 мас. % в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> он находится в высокодисперсном состоянии и присутствует в виде твердого раствора Cr<sup>+6</sup> и Cr<sup>+3</sup>, а при большем содержании – в виде высокодисперсных и грубых частиц Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Возможно, катионы хрома выступают в качестве дополнительных льюисовских кислот-

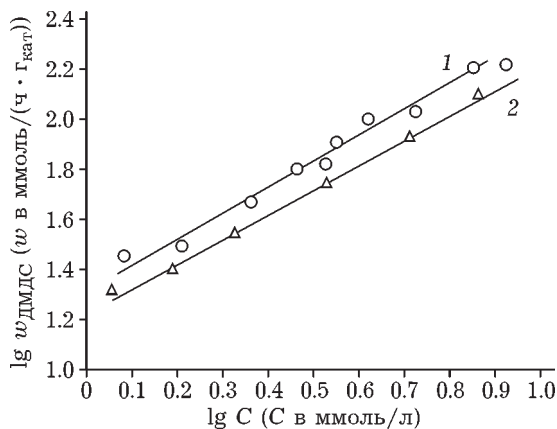


Рис. 3. Зависимость скорости превращения диметилдисульфида (ДМДС) от концентраций метанола (1) и ДМДС (2) на катализаторе 1.5 % Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. T = 350 °С.

ных центров на поверхности алюмохромовых катализаторов, что способствует увеличению их активности в реакции образования ДМС из ДМДС и метанола. Детальное изучение механизма новой реакции образования ДМС из метанола и ДМДС будет предметом наших дальнейших исследований.

Исследование кинетики реакции показало, что в присутствии катализатора 1.5 % Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при поддержании неизменной концентрации одного реагента и увеличении концентрации второго реагента скорость реакции растет прямо пропорционально увеличению концентрации метанола и дисульфида (рис. 3), т. е. порядок реакции как по ДМДС, так и ме-

ТАБЛИЦА 5

Производительность по диметилсульфиду (ДМС) при превращении диметилдисульфида (ДМДС) в смеси с метанолом в присутствии алюмохромовых катализаторов (M = 2.3–2.7) [11]

Содержание Cr на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	T, °С	τ, с	Степень конверсии ДМДС, %	Производительность, ммоль ДМС/(ч · г <sub>кат</sub> )
0	350	1.51	72	2.0
0.5	350	0.53	85	11.4
1.0	350	0.25	88	27.2
1.5	350	0.15	85	43.0
3.0	350	0.13	80	44.8
5.0	350	0.17	90	35.0
10.0	350	0.17	96	27.6
1.5	300	0.27	60	12.0
1.5	325	0.35	87	17.8
1.5	350	0.10	70	56.2
1.5	380	0.19	96	37.8

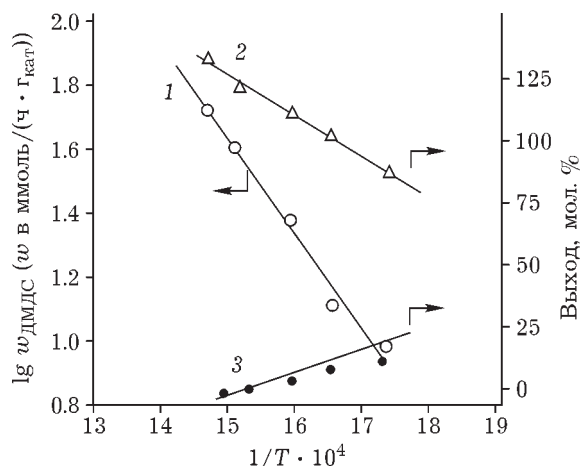


Рис. 4. Скорость реакции диметилдисульфида с метанолом ( $w_{DMDS}$ ) (1) и выходы ДМС (2) и МТ (3) при различных температурах. Катализатор 1.5 % Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

танолу первый. С увеличением температуры наблюдался рост скорости реакции, но при этом повышается выход МТ (рис. 4). Кажущаяся энергия активации равна  $(67 \pm 2)$  кДж/моль. Процесс протекает с высокой производительностью (табл. 5).

На основании полученных результатов можно заключить, что процесс получения ДМС из ДМДС и метанола следует проводить в присутствии катализаторов, содержащих 1.5–3.0 % Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при температуре 350–400 °С,  $M \geq 2$  и 100 % конверсии ДМДС. В этих условиях ДМС может быть получен с селективностью не ниже 95 %.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В присутствии алюмосиликатных и алюмохромовых катализаторов, имеющих на поверхности сильные кислотные центры, при 250–400 °С ДМДС реагирует с метанолом с образованием в качестве основного продукта ДМС. Реакция протекает вследствие взаимодействия двух молекул метанола с одной молекулой ДМДС. Это подтверждается тем, что выход ДМС увеличивается с ростом молярного отношения метанола к ДМДС и при  $M \geq 2$  в два раза превосходит степень конверсии ДМДС. При этом концентрации метанола, прореагировавшего с ДМДС, и образовавшегося ДМС одинаковы. Высококремнеземистый цеолит HZSM-5 проявляет более высокую ак-

тивность, чем алюмосиликат и цеолит HNaY, обладающие более низкой кислотностью. Активность цеолита HZSM-5 при 250 °С увеличивается после добавки к нему оксида кобальта, однако при 350 °С такого эффекта не наблюдается. Активность цеолита не возрастает и после добавки к нему оксида хрома. Оксид алюминия, модифицированный оксидом хрома, проявляет высокую активность в реакции образования ДМС при реакции ДМДС с метанолом; при этом активность увеличивается с ростом содержания в катализаторе хрома. Наиболее эффективны катализаторы, содержащие 1.5–3 мас. % хрома: производительность по ДМС в их присутствии более чем на порядок выше, чем на оксиде алюминия. Из кинетических данных следует, что реакция на катализаторах Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> протекает по первому порядку в отношении как ДМДС, так и метанола. Скорость реакции растёт с повышением температуры, при полной конверсии ДМДС. Полученные результаты могут быть использованы при создании нового способа утилизации ДМДС, выделяемого из продуктов демеркаптонизации природных углеводородных смесей, путем его селективного каталитического превращения в ценный для практического использования ДМС.

Авторы благодарят Е. А. Паукштиса за оценку кислотности алюмохромовых катализаторов.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- 1 Машкина А. В., Яковлева В. Н., Сахалтуева Л. Г., Хайрулина Л. Н. // Нефтехимия. 2001. Т. 41, № 1. С. 54–60.
- 2 Машкина А. В., Хайрулина Л. Н. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50, № 3. С. 434–439.
- 3 Машкина А. В., Хайрулина Л. Н. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 4. С. 603–607.
- 4 Машкина А. В. // Химия уст. разв. 2012, Т. 20, № 2. С. 219–225.
- 5 Машкина А. В. // ЖОрХ. 2011. Т. 47, № 5. С. 677–679.
- 6 Пат. 2402529 РФ, 2010.
- 7 Машкина А. В., Хайрулина Л. Н. // ЖПХ. 2012. Т. 85, № 6. С. 945–952.
- 8 Машкина А. В., Паукштис Е. А., Яковлева В. Н. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29, № 3. С. 596–602.
- 9 Криворучко О. П., Ануфриенко В. Ф., Паукштис Е. А., Ларина Т. В., Бургина Е. Б., Яшник С. А., Исмаилов З. Р., Пармон В. Н. // Докл. РАН. 2011. Т. 398, № 8. С. 356–369.
- 10 Немькина Е. И., Пахомов Н. А., Данилевич В. В., Рогов В. А., Зайковский В. И., Ларина Т. В., Молчанов В. В. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 6. С. 929–937.
- 11 Пат. 2457029 РФ, 2012.