

УДК 542.973: 547.532: 66.095.21.097

Влияние анионного модифицирования алюмооксидного носителя на свойства платиновых катализаторов гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций

Е. Д. ФЕДОРОВА, Е. А. БУЛУЧЕВСКИЙ, А. В. ЛАВРЕНОВ, Н. Н. ЛЕОНТЬЕВА, Т. И. ГУЛЯЕВА, А. В. ШИЛОВА

*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)**E-mail: jane@ihcr.ru*

Аннотация

Исследовано влияние природы модификатора и химического состава на фазовое состояние, текстурные характеристики и кислотные свойства систем $P_2O_5-Al_2O_3$, $MoO_3-Al_2O_3$, $WO_3-Al_2O_3$. Нанесенные платиновые катализаторы на основе этих систем испытаны в процессе гидроизомеризации модельной смеси гептан – бензол на проточной установке при температурах реакции 300–350 °С, давлении 1.5 МПа, массовая скорость подачи сырья 3.0 ч⁻¹, молярном соотношении H_2 /сырье, равном 5. В качестве перспективного катализатора гидроизомеризации выбран образец Pt/ $WO_3-Al_2O_3$ с массовой долей WO_3 25.9 мас. %.

Ключевые слова: бензол, гидроизомеризация, анион-модифицированный оксид алюминия

ВВЕДЕНИЕ

Современные экологические требования жестко регламентируют содержание ароматических углеводородов в автомобильных бензинах. Так, в товарных бензинах, планируемых к производству на территории России с 1 января 2015 г., общее содержание ароматических углеводородов не должно превышать 35 об. %, а содержание наиболее опасного компонента, бензола, – 1 об. % [1]. Это требование может существенно ограничить использование риформатов в качестве базовых высокооктановых компонентов автомобильных бензинов. В связи с этим особую актуальность приобретают технологии, направленные на снижение содержания ароматических углеводородов в бензиновых фракциях без существенной потери октанового числа. К таким технологиям относится процесс гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций, в ходе которого последовательно протекают реакции гидрирования бензола и изомеризации образующегося циклогексана (ЦГ) в метилциклопентан (МЦП). В результа-

те максимально снижается содержание бензола за счет его гидрирования, а уменьшение октанового числа бензиновой фракции компенсируется превращением ЦГ в МЦП и изомеризацией углеводородов алканового ряда [2–5].

В качестве катализаторов гидроизомеризации чаще всего исследуются бифункциональные системы, где в роли гидрирующего компонента традиционно выступает платина (или палладий), а кислотную функцию выполняют цеолиты, гетерополикислоты или анион-модифицированный диоксид циркония [6–10]. К недостаткам этих систем можно отнести сложность приготовления и высокую стоимость кислотного носителя. Кроме того, данные системы эффективны лишь в температурном интервале 200–300 °С, который не оптимален для осуществления гидроизомеризации с точки зрения термодинамики. Так, по данным [11], равновесное соотношение МЦП/ЦГ при 250 °С равно 3.7, при 300 °С – 5.2, а при 350 °С достигает 6.7. По-видимому, диапазон 300–350 °С следует считать оптимальным для осуществления процессов гидроизомеризации ароматических углеводородов, по-

скольку при более высоких температурах преобладают реакции дегидрирования МЦП и ЦГ с образованием бензола.

В качестве кислотных носителей для катализаторов гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций нами рассмотрены анион-модифицированные системы $P_2O_5-Al_2O_3$ (РА), $MoO_3-Al_2O_3$ (МоА) и $WO_3-Al_2O_3$ (WA). Выбор данных модификаторов обусловлен простотой их получения и возможностью регулировать их кислотные свойства в широких пределах [12–16].

Цель работы – изучение влияния химического состава носителей на их фазовое состояние, текстурные характеристики и кислотные свойства, а также на каталитические свойства полученных на их основе платиносодержащих катализаторов в процессе гидроизомеризации модельной смеси гептан – бензол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика приготовления

В качестве исходных компонентов для синтеза носителей использовали псевдобемит промышленного производства (ЗАО “Промышленные катализаторы”, Рязань), полученный методом переосаждения с влажностью 78 мас. %, 85 % раствор ортофосфорной кислоты (85 мас. %) и раствор азотной кислоты (65 мас. %), а также соли $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (Sigma-Aldrich).

На начальном этапе приготовления носителей проводили пептизацию псевдобемита, добавляя к нему раствор азотной кислоты из расчета 0.05 М HNO_3 на 1 моль Al_2O_3 и тщательно перемешивая до образования однородной пульпы. Далее в полученный раствор при постоянном перемешивании вносили соответствующий модификатор – концентрированную ортофосфорную кислоту или кристаллогидраты аммониевых солей молибдена и вольфрама. Смесь упаривали на водяной бане, сушили при 120 °С и прокаливали в муфельной печи.

Образцы РА прокаливали при 600 °С в течение 16 ч. Системы МоА и WA подвергали температурной обработке при 500 и 750 °С соответственно в течение 4 ч. Полученные носители различного химического состава далее в тексте и таблицах обозначены следую-

щим образом: РА- x , МоА- x и WA- x , где x – номинальное содержание P_2O_5 , MoO_3 , WO_3 соответственно, мас. %; РА-0, МоА-0 и WA-0 – образцы оксида алюминия без модификатора, прокаленные при индивидуальной для каждой серии носителей температуре.

Для получения бифункциональных катализаторов носители РА, МоА и WA пропитывали раствором H_2PtCl_6 по влагоемкости, сушили при 120 °С и прокаливали при 500 °С. Содержание платины во всех приготовленных катализаторах составляло 0.3 мас. %.

Методы исследования образцов

Содержание фосфора, молибдена и вольфрама в прокаленных носителях определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Varian 710-ES (Agilent Technologies).

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker) в монохроматическом CuK_{α} -излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Образцы сканировали в области углов $2\theta = 5-80^\circ$ с шагом 0.1° и временем накопления 7 с в каждой точке при комнатной температуре. Расшифровку полученных дифрактограмм выполняли с помощью программного комплекса EVA (Bruker), используя базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2. Средний размер кристаллитов определяли по области когерентного рассеяния (ОКР), используя уравнение Селлякова – Шеррера.

Текстурные характеристики образцов катализаторов ($S_{уд}$ – удельная поверхность, $V_{пор}$ – объем пор, $D_{ср}$ – средний диаметр пор) определяли из данных низкотемпературной (77.4 К) адсорбции азота, которую изучали на объемной вакуумной статической установке ASAP 2020M Micromeritics. Величину $S_{уд}$ оценивали методом БЭТ по изотерме адсорбции в интервале равновесных относительных давлений паров азота 0.05–0.25. Значения $V_{пор}$ определялись по величине адсорбции азота при равновесном относительном давлении паров азота, равном 0.990. Средний диаметр пор оценивали по отношению $4V_{пор}/S_{уд}$.

Температурно-программируемую десорбцию (ТПД) аммиака проводили на анализаторе AutoChem-2920 (Micromeritics). Для экс-

периментов использовали смесь 10 об. % NH_3 и гелия. Скорость потока через реактор с образцом составляла $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Перед экспериментом носители продували гелием при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (для систем МоА – при $500 \text{ }^\circ\text{C}$) в течение 1 ч. Адсорбцию NH_3 проводили при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, десорбцию – в интервале температур $150\text{--}550 \text{ }^\circ\text{C}$ (для МоА – до $500 \text{ }^\circ\text{C}$) со скоростью нагрева измерительной ячейки, равной $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для обеспечения полноты десорбции образец выдерживали при температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (для систем МоА – до $500 \text{ }^\circ\text{C}$).

Исследовали каталитические свойства полученных анион-модифицированных систем в процессе гидроизомеризации в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Образцы катализаторов предварительно восстанавливали в токе водорода при $400 \text{ }^\circ\text{C}$. В качестве сырья использовали модельную смесь, содержащую 80 мас. % гептана и 20

мас. % бензола. Процесс осуществляли при давлении 1.5 МПа в диапазоне температур $300\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$. Массовая скорость подачи сырья составляла 3.0 ч^{-1} , соотношение водород/сырье = 5. Состав продуктов анализировали в режиме on line с использованием газового хроматографа Хромос ГХ-1000, снабженного капиллярной колонкой Restek RTX-1 PONA (длина 100 м, диаметр 0.25 мм) и пламенно-ионизационным детектором.

При расчете показателей гидроизомеризации учитывали количество поглощенного в процессе водорода (A_{H} , мас. %). Величину A_{H} определяли по данным газохроматографического анализа сырья и смесей продуктов из условия сохранения баланса по углероду и водороду по формуле

$$A_{\text{H}} = C_{\text{c}}(\text{H}/C_{\text{c}} - \text{H}/C_{\text{п}}) \quad (1)$$

где C_{c} – массовая доля углерода в сырье, %; $\text{H}_{\text{п}}/C_{\text{п}}$, $\text{H}_{\text{c}}/C_{\text{c}}$ – массовое соотношение H/C

ТАБЛИЦА 1

Химический состав, текстурные и структурные характеристики носителей

Образцы	Содержание модификатора, мас. %	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ср}}$, нм	ОКР Al_2O_3 , нм
МоА-0	0	234	0.40	6.8	5.0
МоА-5	5.4	270	0.46	6.8	н/о
МоА-10	10.8	275	0.41	6.0	4.0
МоА-15	15.8	263	0.36	5.5	н/о
МоА-20	22.1	249	0.34	5.5	4.1
МоА-25	27.2	231	0.29	5.0	н/о
МоА-30	32.3	188	0.26	5.5	4.5
РА-0	0	190	0.44	9.4	7.0
РА-1	1	205	0.44	8.5	6.1
РА-3	3.1	221	0.46	8.3	6.1
РА-5	5	225	0.47	8.4	6.0
РА-10	10.1	198	0.54	10.8	6.4
РА-15	13.5	169	0.57	13.4	6.3
РА-20	18.7	138	0.54	15.6	6.4
РА-30	30	86	0.19	9.1	6.2
WA-0	0	147	0.39	10.7	5.8
WA-5	5.5	163	0.39	9.7	5.9
WA-10	10.5	169	0.39	9.3	6.2
WA-15	16.3	165	0.37	8.9	н/о
WA-20	21.2	159	0.35	8.9	6.2
WA-25	25.9	152	0.30	7.9	н/о
WA-30	30.3	131	0.26	7.9	6.3

Примечание. н/о – не определено.

для продуктовой смеси углеводородов и для сырья соответственно.

Расчет степени превращения бензола и гептана (X) проводили по формуле

$$X = [100W_c - (100 + A_H) \cdot W_n] / W_c \quad (2)$$

где W_c – массовая доля соответствующего углеводорода в сырьевой смеси, определенная по данным газохроматографического анализа, %; W_n – массовая доля углеводорода в продуктах реакции, определенная по данным газохроматографического анализа, %.

Выходы газообразных и жидких продуктов гидроизомеризации (Y) определяли как

$$Y = (100 + A_H) \cdot W_n / 100 \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены данные по химическому составу модифицированных носителей. Видно, что различие между фактическим и расчетным содержанием модификатора не превышает 10 отн. % и находится в пределах погрешности анализа.

Исследование текстурных характеристик образцов носителей показало, что зависимости удельной поверхности от содержания модификатора имеют экстремальный характер для всех изученных серий. Наибольший эффект достигается при использовании фосфатного и молибдатного модификаторов в коли-

честве 5–10 мас. % (см. табл. 1). Для системы MoA-10 по сравнению с немодифицированным носителем $S_{уд}$ возрастает с 234 до 275 м²/г, а для системы PA-5 – со 190 до 225 м²/г. Значительный рост удельного объема пор при введении модификатора характерен лишь для фосфатсодержащих носителей. Максимальное значение $V_{пор}$ наблюдается для системы PA-15 и составляет 0.57 см³/г против 0.44 см³/г для немодифицированного образца сравнения PA-0. Рост удельной поверхности образцов, по видимому, обусловлен взаимодействием псевдобемита с модифицирующей добавкой, что препятствует кристаллизации оксида алюминия. При введении P₂O₅ и MoO₃ в количестве 15–30 мас. % снижается объем пор, скорее всего, в результате образования в порах массивных фаз модификатора или продуктов его взаимодействия с псевдобемитом.

Системы WA также отличаются экстремальным характером зависимости удельной поверхности от содержания WO₃, однако модифицирование влияет на текстурные характеристики этих образцов в существенно меньшей степени, чем для систем PA и MoA. Максимальная удельная поверхность характерна для образца с содержанием оксида вольфрама 16.3 мас. %. При этом удельный объем пор для образцов WA-5 и WA-10 практически не отличается от такового для немодифициро-

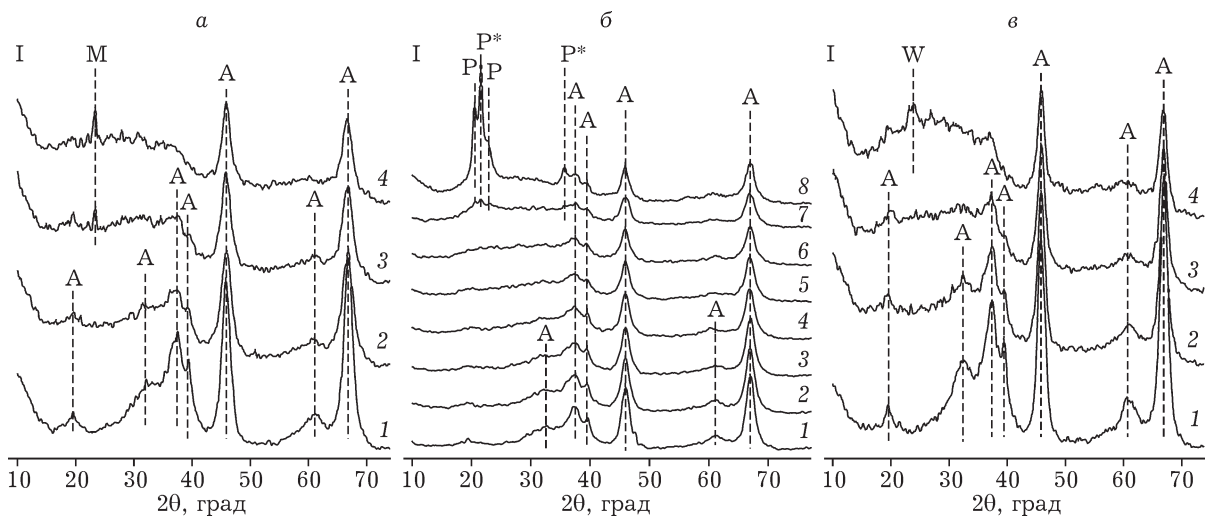


Рис. 1. Дифрактограммы носителей с различным содержанием оксидов молибдена (а), фосфора (б) и вольфрама (в), мас. %: а – 0 (1), 10.8 (2), 22.1 (3), 32.3 (4); б – 0 (1), 1 (2), 3.1 (3), 5 (4), 10.1 (5), 13.5 (6), 18.7 (7), 30 (8); в – 0 (1), 10.5 (2), 21.2 (3), 30.3 (4). А – γ -Al₂O₃, М – Al₂(MoO₄)₃, W – WO₃, P, P* – AlPO₄ со структурами β-тридимита и β-кристобалита соответственно.

ванного оксида алюминия WA-0 (см. табл. 1). При содержании WO_3 от 21.2 до 30.3 мас. % $V_{\text{пор}}$ монотонно снижается.

Приведенные данные хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа (рис. 1, а-в). Видно, что немодифицированные образцы представляют собой хорошо окристаллизованный $\gamma-Al_2O_3$. Введение оксидов фосфора и молибдена (см. рис. 1, а, б) приводит к снижению интегральной интенсивности и уширению рефлексов этой фазы, а также к уменьшению размера кристаллитов $\gamma-Al_2O_3$, о чем свидетельствует снижение ОКР с ростом содержания модификатора (см. табл. 1). Это связано с тем, что взаимодействие псевдобенита с модификатором в процессе сушки и прокаливания образцов затрудняет кристаллизацию оксида алюминия. На взаимодействие псевдобенита с модификатором указывает наличие рефлексов фаз продуктов реакции на дифрактограммах систем РА и МоА с высоким содержанием модифицирующей добавки (см. рис. 1, а, б). Так, для систем с 22.1 и 32.3 мас. % MoO_3 характерно появление рефлекса, относящегося к фазе $Al_2(MoO_4)_3$, при $2\theta = 23.3^\circ$. На дифрактограмме образца РА-30 наблюдаются интенсивные рефлекссы в области углов $2\theta = 20-30^\circ$, которые соответствуют фазам фосфатов алюминия $AlPO_4$ со структурными типами β -тридимита и β -кristобалита [17].

На дифрактограммах систем WA (см. рис. 1, в) интенсивность рефлекссов $\gamma-Al_2O_3$ с ростом содержания WO_3 также снижается, однако это не приводит к заметному уменьшению ОКР. В отличие от образцов серий РА и МоА, на дифрактограмме образца WA-30 наблюдается лишь слабоинтенсивный рефлекс, относящийся к фазе WO_3 . Следовательно, взаимодействие компонентов системы $WO_3-Al_2O_3$ в процессе сушки и прокаливания выражено гораздо слабее по сравнению с алюмомолибдатной и алюмофосфатной системами.

Кислотность полученных оксидных носителей оценивали по данным ТПД аммиака. Кислотные центры дифференцировали по силе в соответствии с [18] на слабые (с температурой десорбции до $250^\circ C$), средние ($250-350^\circ C$) и сильные ($350-550^\circ C$). Результаты определения кислотности носителей представлены в табл. 2. Видно, что общая

ТАБЛИЦА 2

Кислотные свойства носителей по данным температурно-программируемой десорбции аммиака

Образцы	Десорбция NH_3 , мкмоль/г при температурах, $^\circ C$			Всего
	до 250	250-350	350-550	
MoA-0	92	154	197	443
MoA-5	83	131	136	350
MoA-10	123	174	186	483
MoA-15	109	165	168	442
MoA-20	131	200	180	511
MoA-25	139	226	197	562
MoA-30	144	226	177	547
PA-0	66	108	110	284
PA-1	72	126	141	339
PA-5	80	138	137	354
PA-10	90	136	130	356
PA-15	90	127	113	330
PA-20	106	130	120	356
PA-30	86	103	119	308
WA-0	60	99	101	260
WA-5	63	110	124	296
WA-10	75	130	129	334
WA-15	82	124	119	325
WA-20	92	131	116	339
WA-25	96	119	109	324
WA-30	87	104	119	310

кислотность носителей при одинаковых содержаниях P_2O_5 , MoO_3 и WO_3 возрастает в ряду $WA < PA < MoA$. Для систем WA и PA значения общей кислотности отличаются несущественно, а система МоА превосходит их по количеству кислотных центров в 1.4-1.8 раза.

Зависимости общего числа кислотных центров от содержания модификаторов в носителях WA и PA (см. табл. 2) имеют экстремальный характер. Максимальной кислотностью обладают образцы с содержанием WO_3 , равным 21.2 мас. % (339 мкмоль/г), P_2O_5 - 10.1 мас. % (356 мкмоль/г). Для алюмомолибденовых носителей общее количество кислотных центров возрастает пропорционально содержанию MoO_3 . Наибольшей кислотностью в серии обладает образец с содержанием MoO_3 27.2 мас. % (562 мкмоль/г).

На основе анион-модифицированных носителей приготовлены катализаторы серий Pt/MoA, Pt/PA и Pt/WA с содержанием пла-

тины 0,3 мас. %. Их испытания в процессе гидроизомеризации модельной смеси гептан – бензол показали, что в интервале температур 300–325 °С происходит полное превращение бензола. При 350 °С для всех образцов степень превращения снижается до 93–95 %, что соответствует равновесной степени превращения бензола в циклогексан в условиях процесса. Независимо от состава носителя и температуры процесса, основным продуктом превращения бензола на системах Pt/PA и Pt/MoA является циклогексан. Выход МЦП на этих системах не превышает 1 %.

Зависимость степени превращения гептана на образцах серий Pt/PA и Pt/MoA от температуры (рис. 2, а, б) имеет вид кривых с максимумами в области содержаний модификатора 10 мас. % для алюмофосфатной системы и 20 мас. % – для алюмомолибдатной. Максимальная степень превращения гептана на катализаторе Pt/MoO₃–Al₂O₃ равна 54 %, на катализаторе Pt/P₂O₅–Al₂O₃ – 35 %. Выход

изомеров гептана для этих систем во всем диапазоне температур процесса не превышает 2 мас. %. Основное направление превращения гептана – гидрокрекинг с образованием газов C₁–C₄, выход которых при 350 °С может достигать 15 мас. % для алюмофосфатного и 24 мас. % для алюмомолибдатного катализаторов.

Заметная активность в изомеризационных превращениях гептана и циклогексана наблюдается лишь для каталитической системы Pt/WA. Как видно из данных рис. 3, в, соотношение МЦП/ЦГ увеличивается с ростом содержания WO₃ в системе и температуры процесса. Максимальное соотношение МЦП/ЦГ = 5,2 достигается при 350 °С на катализаторе с 30,3 мас. % оксида вольфрама. Аналогичным образом изменяется активность данной системы в реакции изомеризации гептана. Максимальная степень превращения гептана (84 %) также достигается при 350 °С на образце Pt/WA-30, при этом выход изомеров гептана составляет 54 мас. %, а выход га-

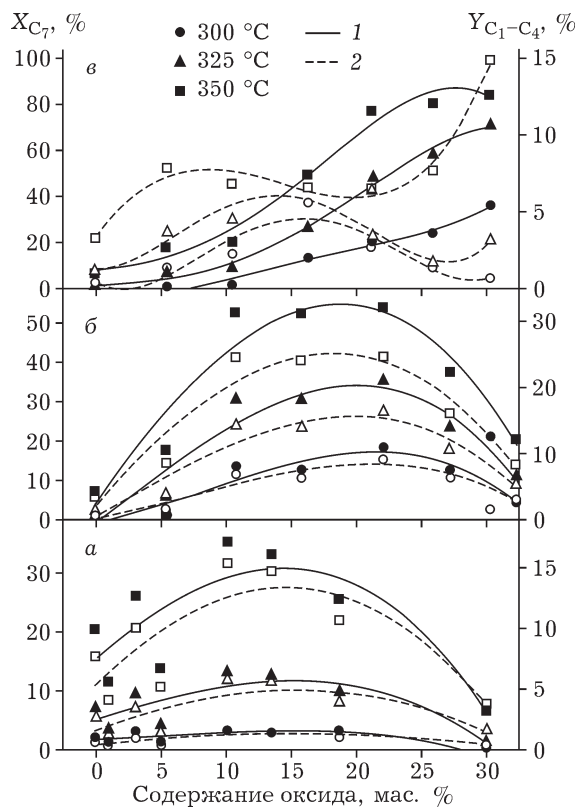


Рис. 2. Влияние содержания оксидов P₂O₅ (а), MoO₃ (б) и WO₃ (в) на степень превращения гептана X_{C₇} (1) и массовый выход углеводородных газов C₁–C₄ (Y_{C₁–C₄}) (2) при температурах процесса 300–350 °С.

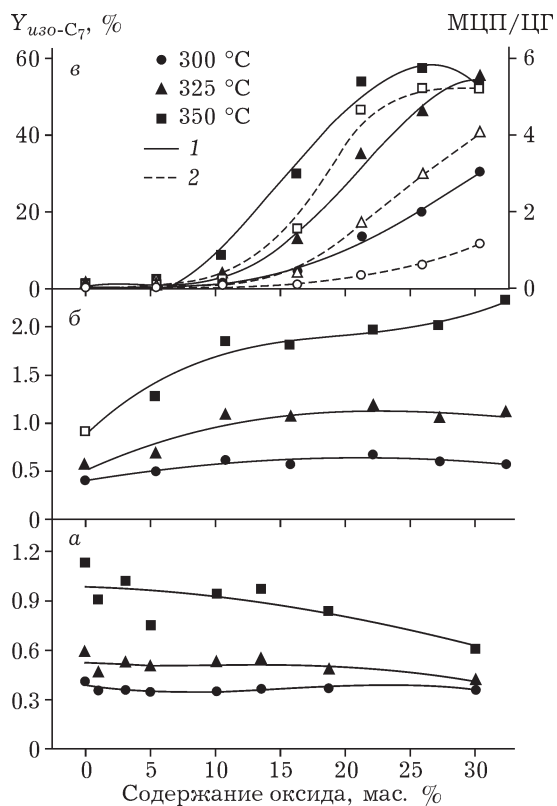


Рис. 3. Влияние содержания оксидов P₂O₅ (а), MoO₃ (б) и WO₃ (в) на выход изомеров гептана Y_{изо-C₇} (1) и соотношение МЦП/ЦГ (2) при температурах процесса 300–350 °С.

зов C_1-C_4 – почти 15 мас. %. Наибольшую селективность по изомерам проявляет катализатор Pt/WA-25, обеспечивая выход *изо*- C_7 примерно 57 мас. % при степени превращения гептана 81 % и выходе газа менее 8 мас. %. По-видимому, из всех исследованных систем именно эта наиболее перспективна в качестве катализатора гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что добавление оксидов фосфора, молибдена и вольфрама в качестве модификаторов в оксид алюминия приводит к увеличению удельной поверхности и общей кислотности получаемых материалов. При этом наибольшее влияние на текстурные характеристики образцов оказывает введение фосфатного модификатора, а на кислотность – молибдатного модификатора.

На основании данных рентгенофазового анализа установлено, что введение добавок оксидов молибдена и фосфора препятствует кристаллизации $\gamma-Al_2O_3$ из псевдобемита в процессе прокаливании. Это обусловлено поверхностным взаимодействием псевдобемита и модифицирующих добавок, в ходе которого образуются фосфаты и молибдаты алюминия.

Катализаторы, полученные нанесением платины на модифицированные алюмооксидные носители, обеспечивают степень превращения бензола в процессе его гидрирования в циклогексан при 300–350 °С, близкую к равновесной. При этом активность в реакциях изомеризации циклогексана и гептана проявляют лишь образцы на основе носителя $WO_3-Al_2O_3$, что не коррелирует с общей кислотностью образцов, определенной по данным ТПД аммиака.

В качестве перспективного катализатора гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций выбрана наиболее селектив-

ная система Pt/WA с содержанием оксида вольфрама в носителе 25.9 мас. %.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту: технический регламент утв. Решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 г. № 826. СПб., 2011.
- 2 Мириманян А. А., Вихман А. Г., Мкртычев А. А., Марышев В. Б., Боруцкий П. Н., Можайко В. Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 8. С. 11–14.
- 3 Ахметов Т. В., Абдульминев К. Г. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009. № 1. С. 12–15.
- 4 Мириманян А. А., Вихман А. Г., Марышев В. Б., Боруцкий П. Н., Можайко В. Н. // Мир нефтепродуктов. 2006. № 5. С. 26–27.
- 5 Рабинович Г. Л., Паргуц О. И., Жарков Б. Б. // Мир нефтепродуктов. 2007. № 7. С. 26–29.
- 6 Arribas M. A., Marquez F., Martinez A. // J. Catal. 2000. Vol. 190. P. 309–319.
- 7 Gopal S., Smirniotis P. G. // Appl. Catal. A. 2003. Vol. 247. P. 113–123.
- 8 Miyaji A., Okuhara T. // Catal. Today. 2003. Vol. 81. P. 43–49.
- 9 Benitez V. M., Grau J. M., Yori J. C., Pieck C. L., Vera C. R. // Energy Fuels. 2006. Vol. 20. P. 1791–1798.
- 10 Казаков М. О., Лавренов А. В., Бельская О. Б., Данилова И. Г., Арбузов А. Б., Гуляева Т. И., Дроздов В. А., Дулякин В. К. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53, № 1. С. 104–109.
- 11 Жоров Ю. М. Термодинамика химических процессов. М.: Химия, 1985. 464 с.
- 12 Rajagopal S., Marzari J. A., Miranda R. // J. Catal. 1995. Vol. 151. P. 192–203.
- 13 Logie V., Maire G., Michel D., Vignes J.-L. // J. Catal. 1999. Vol. 188. P. 90–101.
- 14 Iwamoto R., Grimblot J. // Adv. Catal. 2000. Vol. 44. P. 417–503.
- 15 Can Li // J. Catal. 2003. Vol. 216. P. 203–212.
- 16 Лавренов А. В., Басова И. А., Казаков М. О., Финевич В. П., Бельская О. Б., Булучевский Е. А., Дулякин В. К. // Рос. хим. журн. 2007. Т. LI, № 4. С. 75–84.
- 17 Галахов Ф. Я. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: справочник. Вып. 5. Двойные системы. Л.: Наука, 1986. 359 с.
- 18 Федорова Е. Д., Казаков М. О., Лавренов А. В., Бульская К. С., Леонтьева Н. Н., Гуляева Т. И., Шилова А. В. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 1. С. 115–122.