

УДК 661.183.6:665.733:541.128

DOI: 10.15372/ChUR20190101

Влияние механической обработки на кислотные и каталитические свойства никельсодержащего цеолита

Л. М. ВЕЛИЧКИНА, А. В. ВОСМЕРИКОВ

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Томск (Россия)**E-mail: mps@ipc.tsc.ru*

Аннотация

Механическая обработка цеолитов в мельницах различного типа является перспективным методом их модифицирования, не требующим сложного аппаратурного оформления и не дающим вредных сточных вод. Кроме этого, сухое смешение представляет единственный способ, позволяющий вводить в состав цеолита наноразмерные порошки металлов без изменения их свойств. В предлагаемой работе сухим механическим смешением цеолита структурного типа ZSM-5 с силикатным модулем 40 и порошка никеля со средним размером частиц 50 нм из расчета 0.5 мас. % приготовлены никельсодержащие цеолитные образцы, которые подвергались механической обработке в шаровой вибромельнице в течение 24–120 ч. Для сохранения свойств нанопорошка никеля и предотвращения его окисления полученные катализаторы не прокаливались. Степень кристалличности исходного цеолита и его механически обработанных форм определена с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Кислотные свойства катализаторов изучены методом термопрограммированной десорбции аммиака, позволяющим определить распределение кислотных центров по силе и их количество. Изменение каталитической активности и селективности исходного цеолита и механически обработанных никельсодержащих образцов исследовано в модельной реакции превращения *n*-гексана. Показано, что предварительная механообработка Ni/ZSM-5 снижает его степень кристалличности, силу и концентрацию кислотных центров. Установлено, что, варьируя длительность механической обработки, можно направленно изменять маршрут каталитической реакции, что позволяет увеличить выход катализата с улучшенными экологическими характеристиками в результате снижения в нем содержания *n*-алканов, ароматических углеводородов и алкенов с одновременным повышением доли изо- и циклоалканов.

Ключевые слова: цеолит ZSM-5, наноразмерный порошок никеля, механическая обработка, кристалличность, кислотность, конверсия, активность, селективность, изомеризация, *n*-гексан

ВВЕДЕНИЕ

Механическая обработка (МО) – эффективный способ модифицирования цеолитсодержащих катализаторов. Она позволяет изменить их физико-химические характеристики, снизить энергию активации химических реакций и улучшить стерические условия для протекания процесса [1, 2]. Ранее нами было показано, что предварительная механическая активация немодифицированного цеолита типа пентасил [3], а также получение на его основе методом сухого механического смешения с наноразмерными по-

рошками (НПП) металлцеолитных катализаторов [4–10], позволяют увеличить выход жидких продуктов в процессе превращения прямогонных бензиновых фракций нефти. Получаемые катализаты обладают требуемым октановым числом и улучшенными экологическими характеристиками главным образом за счет снижения содержания в них ароматических углеводородов, обладающих канцерогенными свойствами. Следовательно, несомненный научный интерес представляло изучение совместного влияния добавки частиц металла в виде НПП к цеолиту и воздействия МО на его структуру, кислотность

и каталитическую активность в процессе переработки углеводородного сырья.

Цель настоящей работы – изучение кислотных и каталитических свойств Ni/ZSM-5, полученного сухим механическим смешением цеолита типа пентасил с НРП никеля и подвергнутого последующей механообработке, в модельной реакции изомеризации *n*-гексана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модифицирование цеолита типа пентасил с силикатным модулем (молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 40 проводилось методом сухого механического смешения НРП никеля и цеолита в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч. Нанопорошок никеля со средним размером частиц 50 нм получали газофазным способом, его содержание в цеолите составляло 0,5 мас. %. Полученный никельсодержащий образец для предотвращения окисления НРП не прокаливался.

Исходный катализатор Ni/ZSM-5 подвергли МО в вибромельнице КМ-1 в течение 24, 48, 72, 96 и 120 ч. Для проведения испытаний полученные образцы прессовались в таблетки, которые затем измельчались. С помощью сит отбиралась фракция 0,5–1,0 мм.

Степень кристалличности исходного цеолита и механообработанных никельсодержащих образцов определяли с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. ИК-спектры цеолитов получали на ИК-Фурье спектрометре с Раман модулем ThermoElectron Nicolet 5700 (США) в области 2000–400 см^{-1} . ИК-Фурье спектрометр предоставлен Томским региональным центром коллективного пользования ТНЦ СО РАН (ТомЦКП СО РАН). Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker) в диапазоне углов $2\theta = 10\text{--}70$ град.

Кислотные свойства катализаторов изучали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим определить распределение кислотных центров по силе и их количество. Хроматографический вариант термопрограммированной термодесорбции заключается в том, что образец с предварительно адсорбированными на нем молекулами вещества-зонда (аммиак) подвергается нагреванию с линейной скоростью 10 град/мин в токе гелия. Концентрация кислотных центров соответствует количеству десорбированного аммиака, а их сила – температурным максимумам на десорбционной кривой [11].

Цеолитные катализаторы испытывали в модельной реакции конверсии *n*-гексана, широко

используемой для определения их каталитических свойств. Полученные закономерности могут быть применены для прогнозирования протекания вторичных процессов нефтепереработки (изомеризация, риформинг, каталитический крекинг и др.) [12, 13]. Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения *n*-гексана, выход газообразных и жидких продуктов реакции, а также рассчитывали селективность образования изоалканов. Испытания катализаторов проводили на установке точного типа в интервале температур 280–360 °С, при объемной скорости подачи *n*-гексана 2 ч^{-1} и атмосферном давлении. Объем загружаемого в реактор катализатора составлял 5 см^3 .

Отбор проб газообразных и жидких продуктов реакции на анализ осуществляли через 1 ч работы катализатора при каждой температуре процесса. Состав продуктов превращения исходного сырья анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа “Хроматэк-Кристалл 5000.2”. Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку ВР-1 PONA (100 м × 0,25 мм × 0,5 мкм), а для определения состава газовой фазы – капиллярную GS-Gas-Pro (60 м × 0,32 мм) и набивную Carbosieve S-II (4 м × 2 мм, 60/80 меш) колонки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитическая активность и селективность цеолитов кроме молекулярно-ситового эффекта, вызванного особенностями структуры пентасила, обусловлены наличием на их поверхности кислотных центров различной природы. В табл. 1 приведены степень кристалличности и кислотные свойства исходного Ni/ZSM-5 и его механообработанных форм.

Для исходного Ni/ZSM-5 степень кристалличности составляет около 88 %, МО цеолита в течение 24 и 48 ч практически не влияет на эту величину, что свидетельствует о прочности кристаллической структуры цеолита типа пентасил. С увеличением времени МО кристалличность цеолита постепенно снижается и после 120 ч соответствует 78 %.

На рис. 1 показаны спектры термодесорбции аммиака для исходного катализатора Ni/ZSM-5 и Ni-содержащих образцов после МО в течение 48 и 120 ч.

Для всех исследованных образцов характерно наличие на термодесорбционном спектре двух форм десорбции аммиака: низкотемпературной, с областью десорбции от 100 до 300 °С, и высокотемпературной, с температурой от 300 до 600 °С. Механическая обработка цеолита в

ТАБЛИЦА 1

Степень кристалличности и кислотные характеристики цеолитных катализаторов

Катализаторы	α , %	$T_{\text{макс}}$ формы, °C		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г		
		T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_{Σ}
Ni/ZSM-5	88	230	435	1058	391	1449
Ni/ZSM-5 (24 ч МО)	87	230	435	1020	364	1384
Ni/ZSM-5 (48 ч МО)	86	225	430	955	350	1305
Ni/ZSM-5 (72 ч МО)	81	220	425	827	347	1174
Ni/ZSM-5 (96 ч МО)	80	220	420	797	332	1129
Ni/ZSM-5 (120 ч МО)	78	215	415	738	318	1056

Примечание. α – степень кристалличности; T_I , T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C_I , C_{II} и C_{Σ} – концентрации слабых, сильных кислотных центров и их сумма.

течение первых 48 ч незначительно изменяет силу кислотных центров, о чем свидетельствуют температурные максимумы на термодесорбционных кривых, и концентрацию кислотных центров обоих типов, рассчитываемую по площадям под кривыми. При увеличении продолжительности обработки эти изменения становятся более значимыми – максимумы температурных пиков смещаются в низкотемпературную область, а их интенсивность уменьшается.

Вопрос о природе кислотных центров цеолитов до настоящего времени окончательно не решен, но преобладает теория, основанная на предположении о том, что кислотные центры с температурой десорбции аммиака до 300 °C относятся к кислотным центрам Льюиса, а выше этой температуры – к центрам Бренстеда. Центры Льюиса в большинстве случаев – это не полностью координированные атомы алюминия кристаллической решетки цеолита или катионы переходных металлов, введенные при модифицировании, а центры Бренстеда – протонодонорные ОН-группы, связанные с решеточным алюминием.

При времени МО катализатора Ni/ZSM-5 выше 48 ч существенно снижается его кислотность, о чем можно судить по смещению максимумов термодесорбционных пиков в область более низких температур и значительному уменьшению концентрации слабых и сильных кислотных центров (см. рис. 1 и табл. 1). Наблюдаемые изменения можно объяснить, во-первых, сокращением количества активных центров катализатора, расположенных в его объеме, в результате разрушения кристаллической структуры цеолита; во-вторых, образованием новых активных центров, связанных с металлическим компонентом и уступающим по силе льюисовским кислотным центрам цеолита; в-третьих, стерическими затруднениями доступности активных центров из-за их блокировки наночастицами Ni. Полученные данные свидетельствуют о влиянии длительности МО на кислотность никельсодержащего цеолита. Для цеолита, механообработанного в течение 24 ч, сила кислотных центров не изменяется, а количество кислотных центров обоих типов уменьшается незначительно. Продолжение МО

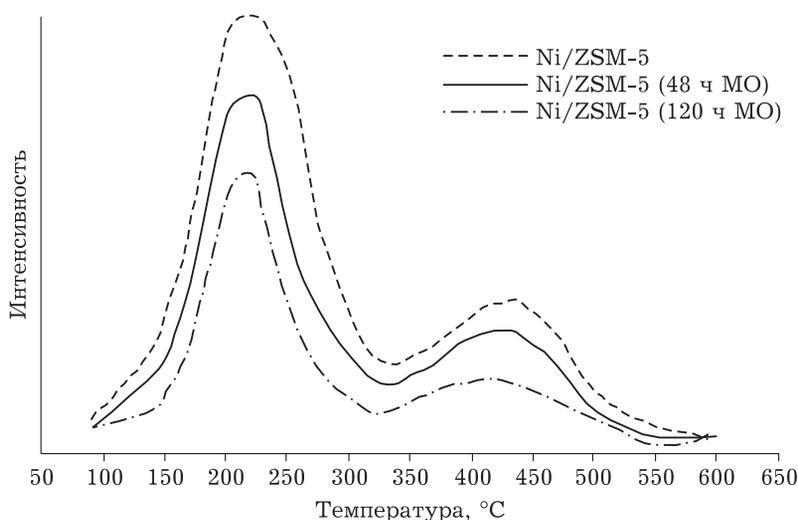


Рис. 1. Спектры термодесорбции аммиака для никельсодержащих цеолитов.

ТАБЛИЦА 2

Влияние температуры процесса на состав газообразных продуктов превращения *n*-гексана на цеолитных катализаторах

Продукты, %	Температура процесса, °С				
	280	300	320	340	360
<i>Ni/ZSM-5</i>					
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	75.1	76.9	78.7	80.5	80.1
Изоалканы C ₄ -C ₅	24.2	22.4	20.6	18.7	19.0
Алкены C ₂ -C ₄	0.7	0.7	0.7	0.8	0.9
<i>Ni/ZSM-5 (24 ч МО)</i>					
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	67.0	68.2	71.1	76.0	80.0
Изоалканы C ₄ -C ₅	32.4	30.5	28.2	23.2	19.1
Алкены C ₂ -C ₄	0.6	0.5	0.7	0.8	0.9
<i>Ni/ZSM-5 (48 ч МО)</i>					
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	65.7	66.6	70.2	74.5	79.9
Изоалканы C ₄ -C ₅	33.8	32.9	29.1	24.8	19.2
Алкены C ₂ -C ₄	0.5	0.5	0.7	0.7	0.9
<i>Ni/ZSM-5 (72 ч МО)</i>					
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	63.7	65.5	68.4	73.6	78.5
Изоалканы C ₄ -C ₅	35.9	34.0	30.9	25.6	20.6
Алкены C ₂ -C ₄	0.4	0.5	0.7	0.8	0.9
<i>Ni/ZSM-5 (96 ч МО)</i>					
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	61.9	63.8	67.7	73.2	78.4
Изоалканы C ₄ -C ₅	37.7	35.7	31.5	26.0	20.7
Алкены C ₂ -C ₄	0.4	0.5	0.8	0.8	0.9
<i>Ni/ZSM-5 (120 ч МО)</i>					
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅ :	60.6	62.7	67.4	71.6	78.0
метан	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3
этан	0.3	0.4	0.5	0.8	1.3
пропан	38.3	39.5	41.8	43.9	48.0
<i>n</i> -бутан	17.6	18.3	20.1	21.5	22.9
<i>n</i> -пентан	4.3	4.4	4.8	5.2	5.5
Изоалканы C ₄ -C ₅ :	39.0	36.8	31.7	27.3	20.8
изобутан	33.4	31.6	27.7	23.4	18.3
изопентан	5.6	5.2	4.0	3.9	2.5
Алкены C ₂ -C ₄ :	0.3	0.4	0.7	0.9	1.0
этилен	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3
пропилен	0.1	0.2	0.3	0.4	0.4
бутены	0.1	0.1	0.2	0.3	0.3
Водород	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2

цеолита приводит к более заметному снижению его кислотных характеристик.

Таким образом, исходный катализатор Ni/ZSM-5 обладает наибольшей силой и концентрацией кислотных центров. При проведении МО катализатора существенно снижается их сила и количество, причем уменьшение кислотности происходит тем интенсивнее, чем длительнее МО. Сильные кислотные центры способствуют интенсификации реакций крекинга и ароматизации углеводородов. После МО цеолита их сила и концентрация снижаются, что будет оказывать влияние на каталитическую активность и селективность цеолитного катализатора в процессе превращения углеводородов.

В табл. 2 представлен групповой состав газообразных продуктов превращения *n*-гексана, образующихся на исходном Ni/ZSM-5 и образцах, подвергнутых МО в течение различного

времени, в зависимости от температуры процесса. Для катализатора Ni/ZSM-5, подвергнутого МО в течение 120 ч, приведен детальный состав углеводородных газов.

При превращении *n*-гексана на исходном Ni/ZSM-5 в составе образующихся газообразных продуктов содержится больше всего *n*-алканов, среди которых преобладает пропан. В составе изоалканов присутствуют изобутан и изопентаны, алкены представлены этиленом, пропиленом и бутенами. С ростом температуры процесса увеличивается выход *n*-алканов и алкенов, а концентрация изоалканов уменьшается. Установленные закономерности влияния температуры процесса на состав газообразных продуктов превращения *n*-гексана на исходном Ni/ZSM-5 в основном сохраняются и для механически обработанных образцов. При этом МО катализатора способствует протеканию реакции в

ТАБЛИЦА 3

Влияние температуры процесса на состав и выход жидких продуктов, а также конверсию *n*-гексана и селективность образования изоалканов на цеолитных катализаторах

Продукты, %	Температура процесса, °C				
	280	300	320	340	360
<i>Ni/ZSM-5</i>					
<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₃	80.8	78.4	66.7	59.7	53.8
Изоалканы C ₄ -C ₁₃	12.6	12.5	13.0	14.7	17.1
Арены C ₆ -C ₁₂	4.8	7.0	17.8	22.5	25.0
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	1.3	1.5	1.8	2.4	3.1
Алкены C ₄ -C ₁₀	0.5	0.6	0.7	0.7	1.0
Конверсия, %	30	40	55	64	70
Выход катализата, %	95	77	50	43	38
Селективность, %	42	31	24	24	24
<i>Ni/ZSM-5 (24 ч MO)</i>					
<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₃	81.3	79.8	67.0	60.9	54.3
Изоалканы C ₄ -C ₁₃	13.1	13.3	13.5	14.4	18.1
Арены C ₆ -C ₁₂	3.8	4.9	16.8	21.4	22.9
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	1.3	1.3	1.9	2.5	3.8
Алкены C ₄ -C ₁₀	0.5	0.7	0.8	0.8	0.9
<i>Ni/ZSM-5 (48 ч MO)</i>					
<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₃	80.7	78.7	68.8	60.1	56.4
Изоалканы C ₄ -C ₁₃	14.3	14.5	15.7	19.0	19.1
Арены C ₆ -C ₁₂	3.2	4.8	13.3	17.8	19.9
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	1.1	1.2	1.3	2.2	3.7
Алкены C ₄ -C ₁₀	0.7	0.8	0.9	0.9	0.9
Конверсия, %	25	34	47	58	65
Выход катализата, %	96	82	59	49	44
Селективность, %	57	43	34	33	30
<i>Ni/ZSM-5 (72 ч MO)</i>					
<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₃	80.3	79.2	68.0	63.0	56.3
Изоалканы C ₄ -C ₁₃	15.0	15.6	15.9	19.1	20.1
Арены C ₆ -C ₁₂	3.0	3.1	13.9	15.0	18.9
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	1.1	1.3	1.3	2.1	3.8
Алкены C ₄ -C ₁₀	0.6	0.8	0.9	0.8	0.9
<i>Ni/ZSM-5 (96 ч MO)</i>					
<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₃	80.5	79.6	68.1	64.0	57.2
Изоалканы C ₄ -C ₁₃	15.8	16.3	16.4	19.2	21.0
Арены C ₆ -C ₁₂	2.0	2.3	13.3	14.2	17.0
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	1.1	1.3	1.6	2.0	3.9
Алкены C ₄ -C ₁₀	0.6	0.5	0.6	0.6	0.9
<i>Ni/ZSM-5 (120 ч MO)</i>					
<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₃	81.0	79.3	71.5	65.3	58.6
Изоалканы C ₄ -C ₁₃	15.5	16.2	19.0	19.3	21.7
Арены C ₆ -C ₁₂	1.8	2.2	6.5	12.3	15.3
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	1.1	1.6	2.1	2.2	3.5
Алкены C ₄ -C ₁₀	0.6	0.7	0.9	0.9	0.9
Конверсия, %	20	25	40	51	58
Выход катализата, %	98	86	68	60	56
Селективность, %	78	65	48	38	37

более “мягких” условиях: уменьшается скорость реакций крекинга, в результате чего в образующихся газообразных продуктах содержится меньше *n*-алканов и увеличивается выход углеводородов изостроения. Таким образом, образующиеся газообразные углеводороды состоят преимущественно из пропан-бутановой смеси, которая, как показано нами в [14], может

быть переработана в ценные химические продукты с использованием цеолитсодержащих катализаторов, в том числе путем добавления в реакционную смесь, содержащую жидкое углеводородное сырье.

В табл. 3 приведен групповой состав жидких продуктов превращения *n*-гексана на исследуемых катализаторах, а также показано влияние

температуры процесса на их выход, конверсию *n*-гексана и селективность образования изоалканов. В образующихся катализатах присутствуют представители всех классов углеводородов, а температура процесса значительно влияет на их содержание. С ее увеличением в катализатах, полученных на исходном Ni/ZSM-5 и образцах, подвергнутых МО, уменьшается концентрация *n*-алканов в основном за счет снижения содержания непревращенного *n*-гексана, повышается концентрация ароматических углеводородов и, в незначительных количествах, циклоалканов. В жидких продуктах содержится небольшое количество алкенов, изменение температуры процесса не оказывает существенного влияния на их концентрацию. С повышением температуры процесса выход изоалканов снижается, так как увеличению скорости реакций изомеризации благоприятствуют низкие температуры процесса. Высокое содержание изоалканов при пониженной концентрации аренов будет способствовать хорошим экологическим показателям образующихся бензинов при переработке реального углеводородного сырья – прямогонных бензиновых фракций нефти. Низкая концентрация олефинов (около 1 %) положительно скажется на стабильности полученного жидкого продукта.

Для катализатора Ni/ZSM-5 после 120 ч МО молекулярно-массовое распределение углеводородов, образующихся при температуре реакции 340 °С, по классам выглядит следующим образом:

n-алканы C₃–C₁₃: C₆ > C₅ > C₄ > C₇ > C₃ > C₈ > C₉ > C₁₂ > C₁₀ = C₁₁ > C₁₃ (концентрация *n*-алканов с числом атомов углерода 6, 5, 4 и 7 составляет значимые величины, а, начиная в данном ряду с числа атомов углерода 3 и далее по уменьшению, менее 1 %);

изоалканы C₄–C₁₃: C₆ > C₅ > C₄ > C₁₀ > C₇ > C₈ > C₉ > C₁₂ > C₁₁ > C₁₃ (содержание изоалканов, начиная с количества атомов углерода в молекуле 8 и далее в представленном ряду по уменьшению соответствует выходу менее 1 %);

ароматические углеводороды C₆–C₁₂: C₈ > C₉ > C₇ > C₁₀ > C₁₁ > C₆ > C₁₂ (выход отдельных ароматических углеводородов с числом атомов углерода 6, 11 и 12 составляет менее 1 %);

циклоалканы C₅–C₁₀: C₆ > C₇ > C₈ > C₉ > C₅ > C₁₀ (концентрация каждого из циклоалканов с числом атомов углерода 8, 9, 5 и 10 составляет менее 1 %);

алкены C₄–C₁₀: C₅ > C₄ > C₃ = C₇ > C₉ > C₈ > C₁₀ (суммарная концентрация олефинов не превышает 1 %).

Таким образом, продукты превращения *n*-гексана представлены в основном *n*-алканами C₄–C₇, изоалканами C₄–C₇ и C₁₀, аренами C₇–C₁₀, цикло-

алканами C₆–C₇. В приведенном распределении продуктов отчетливо проявляется молекулярно-ситовой эффект цеолитов семейства пентасил, которые характеризуются небольшим диаметром пор, ограничивающим образование относительно крупных углеводородных молекул. Низкое содержание непредельных углеводородов является следствием протекания с участием активных металлических центров реакции гидрирования образующихся углеводородных фрагментов.

Длительность МО и температура процесса не оказывают значительного влияния на изменение представленного молекулярно-массового распределения внутри одного класса, но способствуют значительному изменению соотношения между разными классами углеводородов. Можно отметить, что на механообработанных образцах с увеличением температуры процесса происходит не столь значительное снижение образования изоалканов и повышение выхода ароматических углеводородов, как на исходном катализаторе.

Наблюдаемые закономерности хорошо согласуются с изменениями структуры и кислотности цеолитов под воздействием МО. Так, максимальная величина конверсии *n*-гексана характерна для исходного Ni/ZSM-5, имеющего наибольшее число сильных кислотных центров. Механическая обработка никельсодержащего цеолита, снижая кислотность образцов, во всем температурном интервале процесса превращения *n*-гексана способствует существенному повышению выхода катализата и селективности образования изоалканов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предварительная механическая обработка цеолита Ni/ZSM-5, как способ модифицирования, приводит к изменению его кристаллической структуры, уменьшению степени кристалличности и кислотности. Сокращается количество активных центров цеолита, расположенных в его объеме, и образуются более слабые кислотные центры, связанные с металлическим никелем. Уменьшение количества сильных кислотных центров, способствующих интенсификации реакций крекинга и ароматизации углеводородов, снижает ароматизирующую и повышает изомеризирующую активность катализатора в процессе превращения *n*-гексана, а также приводит к увеличению выхода жидкого продукта с улучшенными экологическими показателями.

Работа выполнена в рамках проекта № V.46.2.1 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии*. 2006. Т. 75, Вып. 3. С. 203–216.
- 2 Бакланова О. Н., Лавренов А. В., Василевич А. В., Княжева О. А. // *Рос. хим. журн.* 2018. Т. 62, № 1–2. С. 131–140.
- 3 Восмерилов А. В., Величина Л. М., Восмерикова Л. Н., Коробицына Л. Л., Иванов Г. В. // *Химия уст. разв.* 2002. Т. 10, № 1–2. С. 45–51.
- 4 Величина Л. М., Канашевич Д. А., Восмерилов А. В. // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 4. С. 327–338.
- 5 Пат. № 2323778 РФ, 2008.
- 6 Величина Л. М., Коробицына Л. Л., Улзий Б., Восмерилов А. В., Туяа М. // *Нефтехимия*. 2013. Т. 53, № 2. С. 138–143.
- 7 Уржумова Е. В., Величина Л. М., Восмерилов А. В., Ермаков А. Е. // *Катализ в пром-сти*. 2011. № 2. С. 28–32.
- 8 Величина Л. М., Восмерилов А. В., Пестряков А. Н., Тузовская И. В., Богданчикова Н. Е., Авалос М., Фариас М., Тизнадо Х. // *Нефтехимия*. 2008. Т. 48, № 3. С. 201–206.
- 9 Величина Л. М., Восмерилов А. В., Пестряков А. Н., Тузовская И. В., Богданчикова Н. Е., Авалос М., Фариас М., Тизнадо Х. // *Нефтехимия*. 2008. Т. 48, № 5. С. 353–356.
- 10 Восмерикова Л. Н., Величина Л. М., Коробицына Л. Л., Восмерилов А. В., Иванов Г. В. // *Журн. прикл. химии*. 2000. Т. 73, Вып. 9. С. 1477–1481.
- 11 Hidalgo C. V., Itoh H., Hattori T., Niwa M., Murakami Y. // *J. Catal.* 1984. Vol. 85, No. 2. P. 362–369.
- 12 Комарова Н. И., Тараскин М. О., Аниськова Т. В. // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер.: Химия. Биология. Экология*. 2018. Т. 18, № 2. С. 140–144.
- 13 Мамедов С. Э., Ахмедова Н. Ф., Мирзалиева С. Э., Мирзайи Д. И., Ахмедов Э. И., Азмамедова Х. М., Дадашева С. С. // *НефтеГазоХимия*. 2018. № 1. С. 35–38.
- 14 Величина Л. М., Барбашин Я. Е., Восмерилов А. В. // *Химия уст. разв.* 2018. Т. 26, № 2. С. 125–134.

