

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 577.16

**ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ CO₂ НА НАНЕСЕННЫХ
МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ MO_y/SiO₂ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КАТАЛИЗАТОРАХ CrO_xMO_y/SiO₂ (M = Fe, Co, Ni)**

© 2021 г. М. А. Тедеева^{a,*}, А. Л. Кустов^{a,b,c,**}, П. В. Прибытков^{a,b}, А. А. Стрекалова^c,
К. Б. Калмыков^a, С. Ф. Дунаев^a, Л. М. Кустов^{a,b,c}

^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991 Москва, Россия

^b Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, 119991 Москва, Россия

^c Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, 119049 Москва, Россия

*e-mail: maritedeeva@mail.ru

**e-mail: kyst@list.ru

Поступила в редакцию 23.03.2020 г.

После доработки 23.03.2020 г.

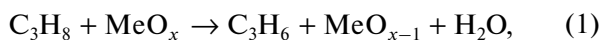
Принята к публикации 14.04.2020 г.

Проведен анализ физико-химических свойств оксидных монометаллических M/SiO₂ (M = Fe, Co, Ni) и биметаллических катализаторов CrM/SiO₂ (M = Fe, Co, Ni) на основе аморфного кремнезема. Катализаторы охарактеризованы методами ТГА, РФА, УФ-ВИД спектроскопии диффузного отражения, СЭМ. Добавление в хромоксидный катализатор 3%CrO_x/SiO₂ второго переходного металла (Fe, Ni, Co) в количестве 1 мас. % в случае с никелем приводит к значительному повышению конверсии пропана до 64% со снижением селективности по пропилену и образованием метана в качестве основного побочного продукта, а в случае введения железа и кобальта приводит к повышению селективности по пропилену до 72% со снижением при этом конверсии пропана.

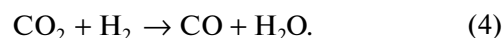
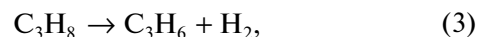
Ключевые слова: биметаллические катализаторы, оксиды металлов, силикагель, окислительное дегидрирование пропана, получение пропилена, диоксид углерода, утилизация диоксида углерода, УФ-спектроскопия диффузного отражения, сканирующая электронная микроскопия, РФА

DOI: 10.31857/S0044453721010295

Дегидрирование пропана является высокоэндо-термическим и энергоемким процессом из-за высоких температур реакции, при этом катализаторы дегидрирования быстро дезактивируются по причине отложения углерода на их поверхности [1]. Катализаторами реакции дегидрирования пропана являются благородные металлы, такие как Pt, Rh, Ru, которые более устойчивы к отложению углерода, но их ограниченная доступность и высокая стоимость затрудняют их применение в процессах дегидрирования пропана. Окислительное дегидрирование пропана в присутствии CO₂ является альтернативой традиционному процессу получения пропилена. Добавление CO₂ улучшает выход пропилена двумя независимыми путями, во-первых, CO₂ может участвовать в качестве окислителя в следующем окислительно-восстановительном цикле:

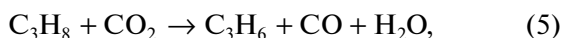


Такой окислительно-восстановительный цикл был предложен для катализаторов на основе оксидов хрома [2–4], марганца [5, 6], ванадия [7, 8] и железа [9]. Во-вторых, присутствие CO₂ может способствовать удалению водорода, полученного при дегидрировании пропана, что способствует увеличению выхода пропилена:



Снижение парциального давления водорода сдвигает равновесие в сторону образования пропилена [10–13]. Такой стимулирующий эффект диоксида углерода был постулирован не только при дегидрировании пропана, но и в случае дегидрирования других углеводородов, таких как этан [14, 15], бутан [16, 17] и этилбензол [18]. Диоксид углерода может участвовать в окислительном дегидрировании пропана, что является дополнительным способом образования пропилена, а также в реакции углекислотной

газификации кокса, что увеличивает срок службы катализатора:



CO_2 в реакции дегидрирования пропана превращается в CO (2), (4), (5), (6), который является более ценным в качестве реагента для химической промышленности [19–21].

Основным недостатком применения CO_2 в качестве окислителя в реакции дегидрирования пропана является инертность молекулы диоксида углерода. Данный недостаток можно устранить при использовании металлоксидных катализаторов. В настоящее время, одними из наиболее эффективных катализаторов реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 являются нанесенные оксиднохромовые катализаторы [22–24].

В работе [25] показано, что природа носителя оказывает значительное влияние на активность катализатора в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 . Так, присутствие CO_2 оказывало неблагоприятный эффект на активность катализаторов на основе Al_2O_3 и ZrO_2 , но в то же время оказывало стимулирующее действие на катализаторы, нанесенные на SiO_2 . В частности, наиболее высокой активностью и селективностью в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 обладают катализаторы $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$. В исследовании [26] было показано, что эффективность нанесенных оксиднохромовых каталитических систем сильно зависит от физических свойств носителя и содержания хрома в системе. Выявлена зависимость каталитической активности хромовых катализаторов от носителя одной химической природы, но с различными физическими характеристиками. Было показано, что наиболее высокой каталитической активностью обладает катализатор 3 мас. % $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ (Acros). Представляло интерес приготовление биметаллических катализаторов на основе данного оксиднохромового катализатора с добавлением оксидов железа, кобальта или никеля и сравнительное исследование их физико-химических и каталитических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов

Монометаллические катализаторы приготовлены методом пропитки по влагоемкости из водных растворов нитрата хрома, железа, кобальта или никеля. Биметаллические катализаторы приготовлены методом пропитки по влагоемкости из водных растворов смеси нитратов хрома и железа, кобальта или никеля. В качестве носителя для приготовления образцов катализаторов исполь-

зован гранулированный силикагель SiO_2 марки Acros. Предварительно измельченный силикагель (фракция 0.25–0.5 мм) сушился на воздухе при 120°C в течение 6 ч. Активный компонент наносили путем пропитки силикагеля водным раствором нитрата соответствующего металла или водным раствором смеси нитрата хрома и нитрата соответствующего металла по влагоемкости. Были использованы $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Acros), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Acros), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acros), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Chemical). Далее образец сушили при температуре 100°C до полного высыхания, а затем прокаливали на воздухе при 500°C в течение 4 ч. Полученные монометаллические катализаторы содержали 0.5, 1 и 3 мас. % металла (хрома, железа, кобальта или никеля), а биметаллические катализаторы содержали 3 мас. % хрома и 0.5, 1 или 3 мас. % второго металла (железа, кобальта или никеля).

Методы исследования

Текстурные характеристики носителя определяли исходя из изотерм адсорбции азота, измеренных при 77 К с помощью установки ASAP 2020 Plus фирмы “Micromeritics”. Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ; распределение пор по размерам определяли из десорбционной ветви изотермы по методу Баррета, Джойнера и Халленда (BJH). Присутствие микропор в образцах контролировали с использованием T-Plot метода.

Термический анализ проводили совмещенным методом термогравиметрии-дифференциальной термогравиметрии и дифференциально-термического анализа (ТГ-ДТГ-ДТА) с использованием прибора Derivatograph-C фирмы “MOM”. Образец помещали в тигель из алунда и линейно нагревали на воздухе от 20 до 600°C со скоростью 10 К/мин. Эталон – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, величина навески составляла 100 мг.

Рентгенограммы образцов были получены на дифрактометре Дрон-2 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Образцы сканировали в области $2\theta = 20^\circ\text{--}70^\circ$ со скоростью 1 К/мин.

УФ-ВИД спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus, оснащенный интегрирующей сферой ISR-603. Спектры регистрировали в области длин волн 200–800 нм при комнатной температуре, используя в качестве стандарта и разбавителя исследуемых образцов BaSO_4 . Навеска катализаторов составляла 0.1 г, навеска BaSO_4 – 0.5 мг. Обработку полученных спектров проводили с помощью программы UVProbe.

Морфологию, размер частиц и элементный состав на поверхности катализаторов исследовали методом сканирующей электронной микро-

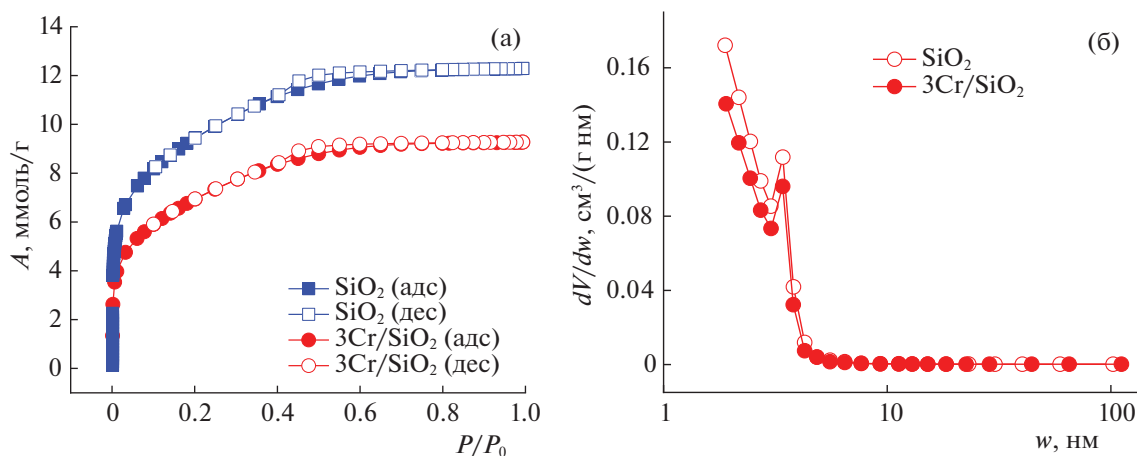


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота носителя и катализатора (а) и распределение пор по размерам (б).

скопии (СЭМ) на электронном микроскопе LEO EVO 50 XVP (Carl Zeiss, Германия), оснащённом энерго-дисперсионным спектрометром INCA – Energy 350 (Oxford Instruments, Англия).

Каталитические испытания

Дегидрирование пропана в пропилен в присутствии CO_2 проводили при атмосферном давлении в проточной каталитической установке со стальным реактором с внутренним диаметром 4 мм. Газовая смесь $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO}_2$ подавалась в реактор в объемном соотношении 1 : 2, общий поток газовой смеси был равен 30 мл/мин. Загрузка катализатора составляла 1 г. Объемная скорость газового потока составляла 2000 ч^{-1} . On-line анализ продуктов реакции осуществляли с помощью газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000 с детектором по теплопроводности и колонкой М ss316 3 м × 2 мм, Hayesep Q 80/100 меш.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические свойства носителей и катализаторов

Были определены текстурные характеристики носителя SiO_2 и нанесенного катализатора $3\text{Cr}/\text{SiO}_2$. Изотермы адсорбции-десорбции азота для носителя и катализатора представлены на рис. 1а.

Диоксид кремния демонстрирует I тип изотермы, согласно классификации IUPAC, что подтверждает его микропористую структуру. На рис. 1б показано распределение размера пор, рассчитанное из адсорбционной ветви изотерм с использованием метода ВДН. SiO_2 демонстрирует распределение пор в диапазоне 0.9–5 нм, что подтверждает его микропористую структуру. Удельная площадь поверхности силикагеля равна

$747 \text{ м}^2/\text{г}$, при нанесении активного компонента – 3 мас. % Cr – удельная площадь поверхности снижается до $570 \text{ м}^2/\text{г}$. Следует предположить, что частицы оксида хрома осаждаются на поверхности носителя, а формирующиеся кластеры и кристаллиты Cr_2O_3 частично блокируют доступ к микропорам [27].

Методом ДТА-ТГ был исследован процесс нагревания образца силикагеля, пропитанного раствором $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и высушенного на воздухе при температуре 100°C в течение 2 ч (рис. 2).

Для всех образцов первый максимум на кривой ДТГ в интервале от 50 до 200°C соответствует десорбции и испарению воды, что приводит к уменьшению массы образца. Данный процесс также сопровождается эндо-эффектом на кривой ДТА. Дальнейшее снижение массы происходит за счет разложения нитратов с образованием оксидов металла на поверхности носителя. Общая потеря массы в диапазоне температур от 50 до 400°C составила 8–15.6%. Следует отметить, что при температуре выше 400°C потеря массы не наблюдается, что говорит о том, что данной температуры достаточно для полного разложения нитратов.

Кристаллическая структура приготовленных образцов катализаторов была исследована методом РФА и УФ-ВИД спектроскопии диффузного отражения. Методом РФА были исследованы образцы $3\text{Fe}_3\text{Cr}/\text{SiO}_2$, $3\text{Co}_3\text{Cr}/\text{SiO}_2$ и $3\text{Ni}_3\text{Cr}/\text{SiO}_2$. На дифрактограммах отсутствуют пики, принадлежащие оксидам хрома, железа, кобальта и никеля. Аналогичные данные по хрому были получены в [26], где для образца $5\%\text{Cr}/\text{SiO}_2$ (Degussa) присутствовали пики, принадлежащие Cr_2O_3 , для образца $5\%\text{Cr}/\text{SiO}_2$ (КСКГ) пики, принадлежащие Cr_2O_3 , были значительно меньшей интенсивности, а для образца $5\%\text{Cr}/\text{SiO}_2$ (Acros) эти пики

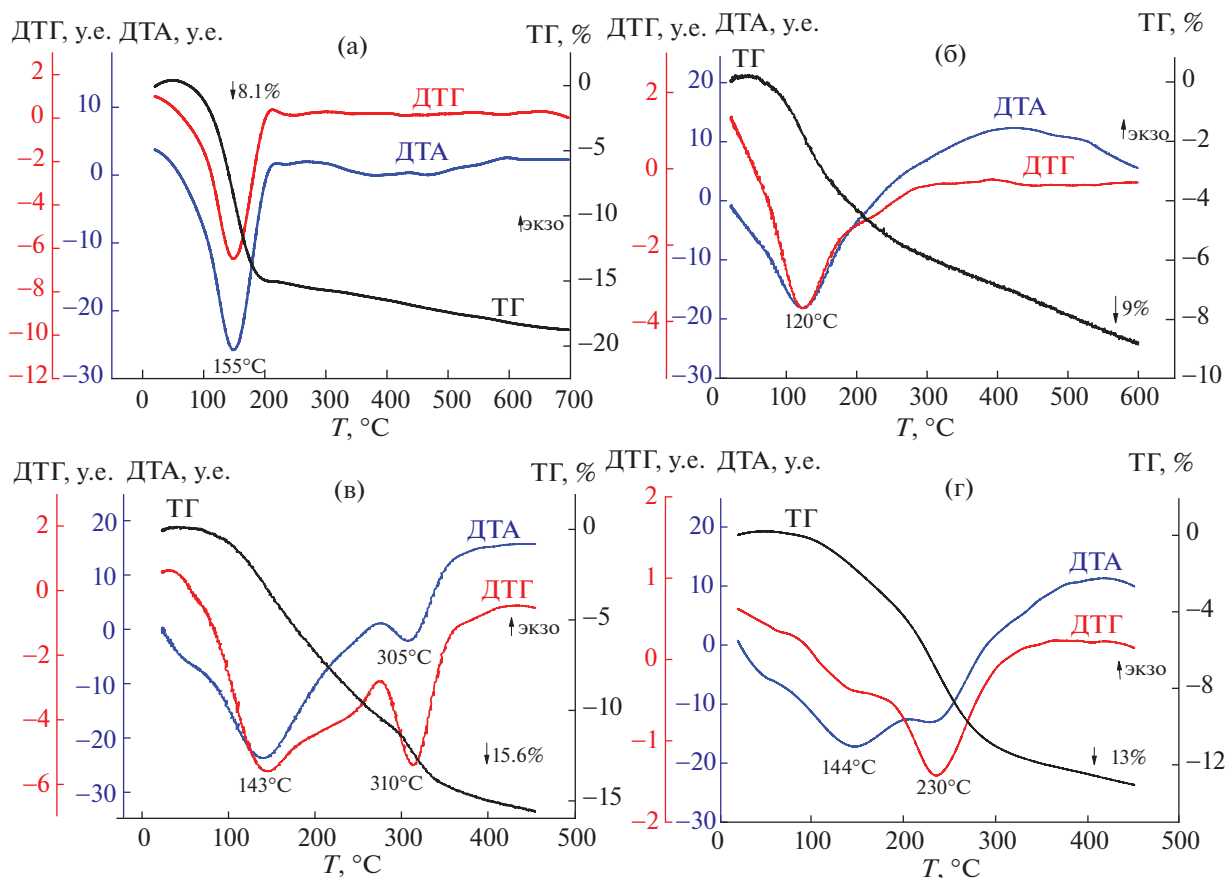


Рис. 2. Дериватограммы свежеприготовленных образцов, высушенных при 100°C: а – 3%Cr/SiO₂, б – 3%Fe/SiO₂, в – 3%Co/SiO₂, г – 3%Ni/SiO₂.

не наблюдались. Можно предположить, что пики не наблюдаются для образцов с частицами нанесенных оксидов металлов, размер которых меньше области когерентного рассеяния, т.е. менее 3–5 нм.

На рис. 3 представлены УФ-ВИД спектры монометаллических 3M/SiO₂ (M = Cr, Fe, Co, Ni) и биметаллических катализаторов 3Cr(0.5, 1, 3)M/SiO₂ (M = Fe, Co, Ni), измеренные до проведения каталитических испытаний.

На всех рисунках для сравнения представлен спектр катализатора 3Cr/SiO₂, который демонстрирует две интенсивные полосы поглощения при 260 и 360 нм и более слабую полосу при 455 нм. Полосы при 260 и 360 нм соответствуют Cr(VI) в тетраэдрической координации, а полоса около 455 нм соответствует октаэдрической координации Cr(III) в кластерах Cr₂O₃ или CrO_x [22, 28–30]. На спектрах отсутствует полоса при 600 нм, также относящаяся к октаэдрической координации Cr(III). Все это свидетельствует о том, что хром в образце 3Cr/SiO₂ находится, в основном, в тетраэдрической координации Cr(VI).

В спектре 3Fe/SiO₂ (рис. 3а) наблюдается интенсивная полоса поглощения около 250 нм, что свидетельствует о переносе заряда с более низкой энергией *dp–π* от лиганда к иону Fe(III) в (FeO₄) тетраэдрической координации. Также наблюдается слабое плечо при 380 нм, что обусловлено поглощением Fe в олигомерном кластере Fe_xO_y [31]. В спектрах биметаллических образцов xFe3Cr/SiO₂ (x = 0.5, 1, 3%) наблюдается наложение пиков, относящихся к хрому в тетраэдрической координации Cr(VI) и железу(III) в (FeO₄) тетраэдрической координации. С увеличением содержания железа, пик, относящийся к железу(III), постепенно растет.

На рис. 3б представлен спектр образца 3Co/SiO₂. Две широкие полосы при примерно 455 и 713 нм свидетельствуют о присутствии кластеров Co₃O₄ [32–34]. В спектрах биметаллических образцов xCo3Cr/SiO₂ (x = 0.5, 1, 3%) отмечено наложение пиков, относящихся к хрому в октаэдрической координации Cr(III) и кобальту в виде кластеров Co₃O₄.

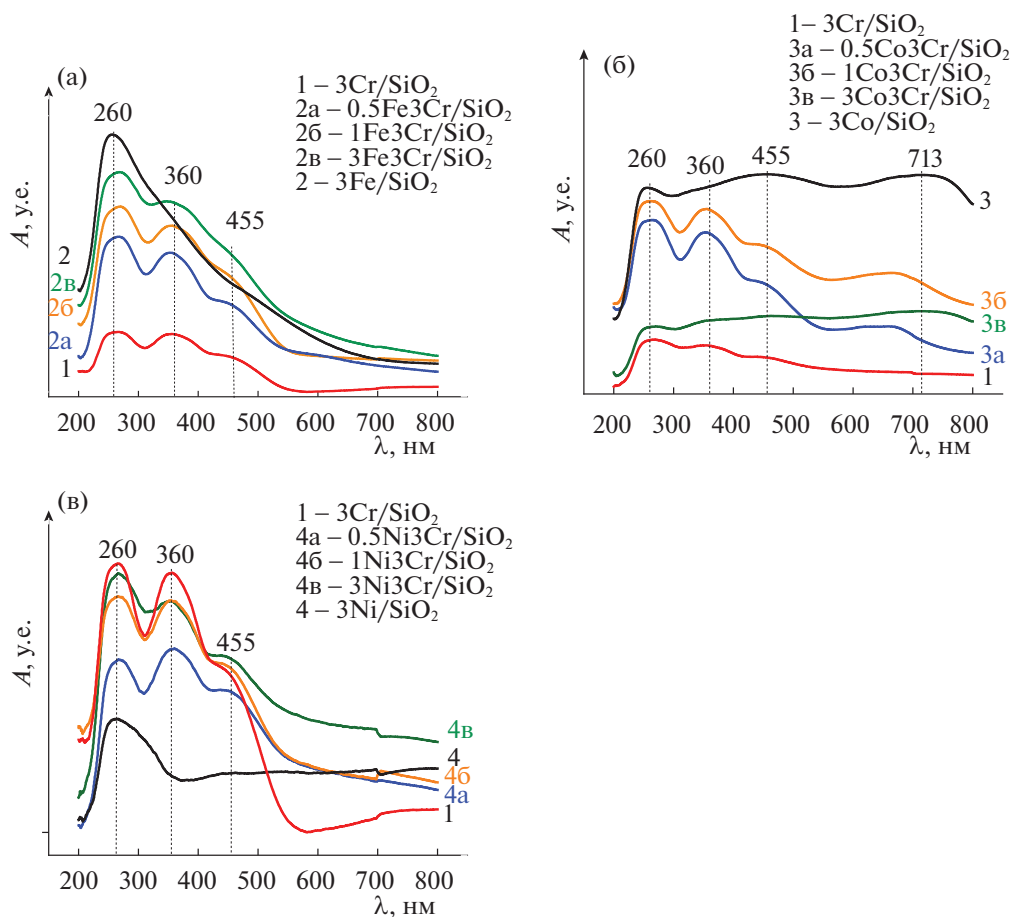


Рис. 3. УФ-ВИД-спектры диффузного отражения образцов: а – (0.5–3%)Fe₃Cr/SiO₂, б – (0.5–3%)Co₃Cr/SiO₂, в – (0.5–3%)Ni₃Cr/SiO₂.

Спектр образца 3Ni/SiO₂ показан на рис. 3в. Наблюдается широкая УФ-полоса в области 200–350 нм, что соответствует переносу заряда O²⁻ → Ni²⁺ в октаэдрической координации NiO [35, 36]. Полоса при 450 нм указывает на образование силиката никеля и/или химической связи между ионами никеля и силикагеля [37]. Появление полосы в этой области зависит от координации, агрегации Ni²⁺ и степени дисперсности [38], косвенно указывающее на более сильное взаимодействие металл-носитель между более мелкими частицами Ni и силикагеля. Для спектров биметаллических образцов xNi₃Cr/SiO₂ (Ni = 0.5, 1, 3%) характерно наложение пиков, относящихся к хрому в тетраэдрической координации Cr(VI) и никелю(II) в октаэдрической координации NiO. С увеличением содержания никеля, пик, относящийся к никелю(II), постепенно начинает преобладать в спектре.

Методом СЭМ были исследованы образцы 3Cr/SiO₂, 1Fe₃Cr/SiO₂, 1Ni₃Cr/SiO₂ и 1Co₃Cr/SiO₂ (рис. 4).

На микрофотографиях образцов не наблюдалось частиц оксидов хрома и второго металла, что может свидетельствовать о том, что диапазон размеров частиц оксидов металлов находится ниже разрешающей способности микроскопа, т.е. размер частиц оксидов хрома и кобальта составляет менее 10 нм. В качестве примера на рис. 4а представлена микрофотография поверхности образца 1Fe₃Cr/SiO₂, на которой проведено картирование по элементам – хрому (4б) и железу (4в). По рис. 4б и 4в можно заметить, что частицы хрома и железа находятся в микродиспергированном состоянии и достаточно равномерно распределены на поверхности носителя. Для образцов 3Cr/SiO₂, 1Ni₃Cr/SiO₂ и 1Co₃Cr/SiO₂ также были получены подобные микрофотографии, указывающие на равномерное распределение хрома и второго металла на поверхности носителя. С помощью энергодисперсионного микроанализа (ЭДС) осуществлен элементный анализ поверхности образцов. На рис. 4г показан спектр характеристического рентгеновского излучения и данные элементного анализа для образца

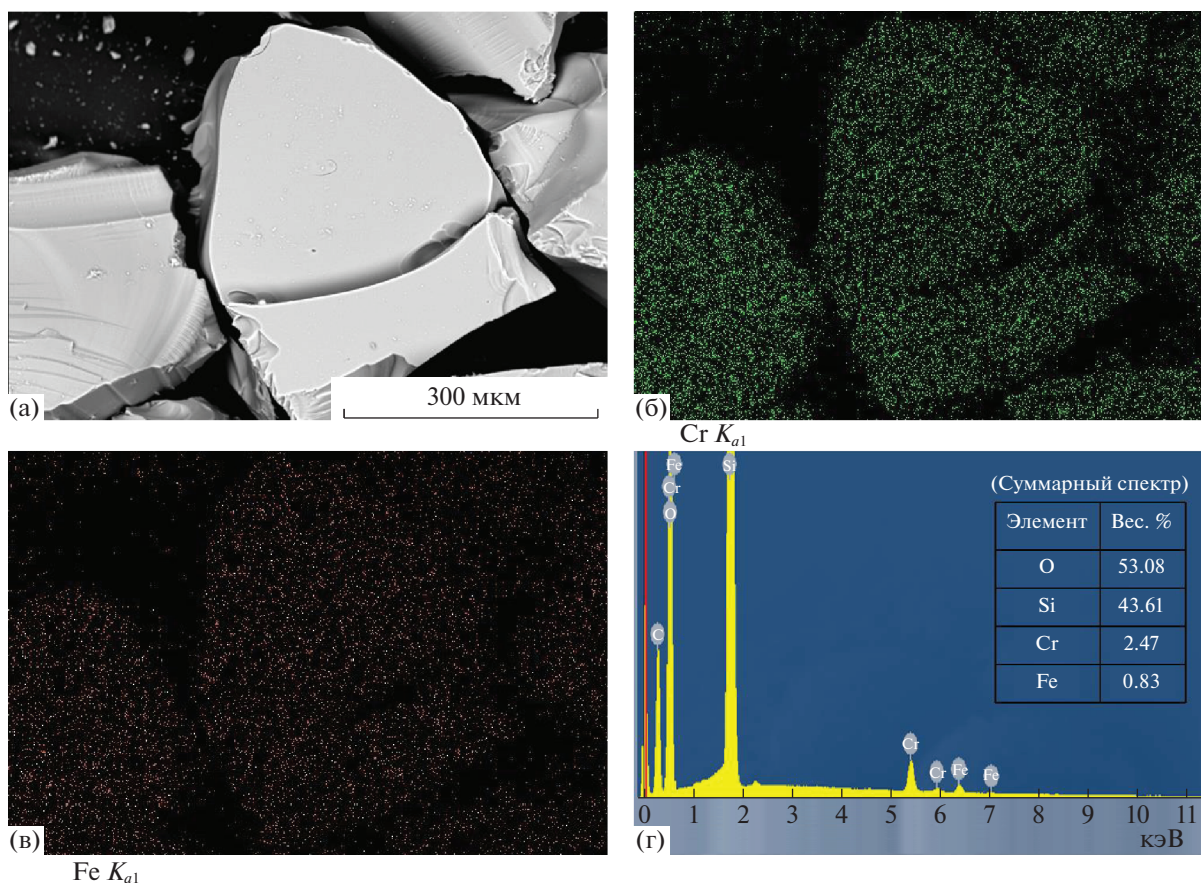
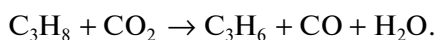


Рис. 4. Микрофотография (а), картирование по хрому (б) и железу (в) и данные ЭДС для образца 1Fe3Cr/SiO₂ (г).

1Fe3Cr/SiO₂. На спектрах присутствуют пики, соответствующие линиям хрома и железа, что свидетельствует о наличии наночастиц оксидов металлов на поверхности носителя и об отсутствии примесей в образцах. Следует отметить, что по данным энергодисперсионного микроанализа номинальное и фактическое содержание хрома и железа в образцах близки друг к другу.

Окислительное дегидрирование пропана на моно- и биметаллических катализаторах в присутствии CO₂

Дегидрирование пропана в присутствии CO₂ протекает по реакции:



Кроме образования пропилена, наблюдалось образование побочных продуктов, таких как метан, этан и этилен.

На первом этапе была исследована серия монометаллических катализаторов с содержанием активного компонента 0.5, 1, 3 мас. %. Результаты каталитических испытаний приведены в табл. 1.

Наименьшую активность проявили образцы xFe/SiO₂ (x = 0.5, 1, 3%). Конверсия пропана составляла всего 3–7%. Основными продуктами реакции были этилен и этан. Большую активность показали образцы xNi/SiO₂ (x = 0.5, 1, 3%). При конверсиях около 26% основным и единственным продуктом был метан, что хорошо согласуется с литературными данными [39]. Хорошую каталитическую активность показал катализатор 1Co/SiO₂, при конверсии пропана 18% селективность по пропилену достигала 41%.

На следующем этапе были исследованы биметаллические катализаторы 3Cr (0.5, 1, 3%)M/SiO₂ (M = Fe, Co, Ni). Согласно результатам каталитических испытаний, представленным в табл. 2, каталитическая активность достигает максимума при модифицировании хромоксидных катализаторов 1 мас. % второго металла (рис. 5), при дальнейшем увеличении количества модифицирующего металла активность катализатора снижается. Из всех испытанных моно и биметаллических катализаторов наиболее высокую конверсию пропана (64%) показал образец 1Ni3Cr/SiO₂.

Однако при добавлении никеля более активно протекают побочные реакции крекинга, поэтому

Таблица 1. Конверсия пропана (C), селективность по продуктам (S) и выход пропилена (Y) для катализаторов в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 , $T = 650^\circ\text{C}$, $\omega = 2000 \text{ ч}^{-1}$, $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{CO}_2 = 1 : 2$

Образец	$C (\text{C}_3\text{H}_8)$	$S (\text{C}_3\text{H}_6)$	$S (\text{C}_2\text{H}_6)$	$S (\text{C}_2\text{H}_4)$	$S (\text{CH}_4)$	$Y (\text{C}_3\text{H}_6)$
3Cr/SiO ₂	48	68	7	2	23	33
0.5Fe/SiO ₂	3	0	11	77	12	0
1Fe/SiO ₂	6	0	43	43	14	0
3Fe/SiO ₂	7	0	6	59	35	0
0.5Fe3Cr/SiO ₂	14	70	7	3	20	18
1Fe3Cr/SiO ₂	26	71	6	3	20	11
3Fe3Cr/SiO ₂	19	68	6	5	21	13
0.5Co/SiO ₂	6	0	14	52	34	0
1Co/SiO ₂	18	41	2	16	41	7
3Co/SiO ₂	20	0	1	3	96	0
0.5Co3Cr/SiO ₂	17	65	10	8	17	11
1Co3Cr/SiO ₂	28	72	7	3	18	20
3Co3Cr/SiO ₂	5	0	15	8	77	0
0.5Ni/SiO ₂	26	0	0.5	0.5	99	0
1Ni/SiO ₂	26	0	1	0.5	98.5	0
3Ni/SiO ₂	29	0	1	0.5	98.5	0
0.5Ni3Cr/SiO ₂	45	31	6	2	61	14
1Ni3Cr/SiO ₂	64	28	7	2	63	18
3Ni3Cr/SiO ₂	24	28	3	2	67	7

по сравнению с исходным катализатором 3Cr/SiO₂ селективность по пропилену снижается, при этом заметно увеличивается селективность по метану.

Добавление железа и кобальта приводит к снижению конверсии пропана, однако способствует небольшому увеличению селективности по пропилену. Наиболее высокую селективность по пропилену показали катализаторы 1Fe3Cr/SiO₂ – 71% и 1Co3Cr/SiO₂ – 72% соответственно.

Таким образом, можно заключить, что добавление в хромсодержащий катализатор 3Cr/SiO₂ второго переходного металла (Fe, Co, Ni) в количестве 1 мас. %, в случае с железом и кобальтом приводит к небольшому повышению селективности по пропилену со снижением при этом конверсии пропана, а в случае с никелем приводит к значительному повышению конверсии пропана с 48 до 64% со снижением селективности по пропилену и получением, в основном, метана.

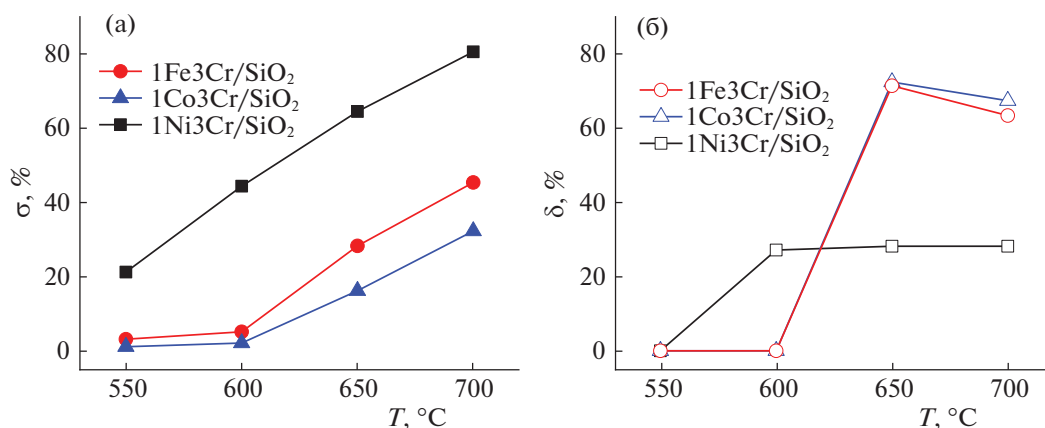


Рис. 5. Зависимости конверсии пропана (а) и селективности по пропилену (б) от температуры на катализаторах: 1Fe3Cr/SiO₂, 1Co3Cr/SiO₂, 1Ni3Cr/SiO₂.

Авторы благодарят д.х.н. Мишина И.В. (ИОХ РАН) за исследование образцов методом РФА, к.х.н. Ниссенбаум В.Д. (ИОХ РАН) за исследование образцов методами ТГ-ДТА и к.х.н. Капустина Г.И. (ИОХ РАН) за адсорбционные измерения образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» (грант № К2А-2019-025) в части, связанной с каталитическими исследованиями и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-24182) в части, связанной с приготовлением катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Maddah H.A. // ASRJETS. 2018. V. 45. P. 49.
- Wang Y., Ohishi Y., Shishido T. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2003. V. 146. P. 725.
- Wang Y., Ohishi Y., Shishido T. et al. // J. Catal. 2003. V. 220. P. 347.
- Kocou' M., Michorczyk P., Ogonowski J. // Catal. Lett. 2005. V. 101. P. 53.
- Krylov O., Mamedov A., Mirzabekova S. // Catal. Today. 1995. V. 24. P. 371.
- Krylov O., Mamedov A., Mirzabekova S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 474.
- Takahara I., Saito M., Inaba M., Murata K. // Catal. Lett. 2005. V. 102. P. 201.
- Turakulova A.O., Kharlanov A.N., Levanov A.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91 (1). P. 17.
- Michorczyk P., Kus'trowski P., Chmielarz L., Ogonowski J. // React. Kinet. Catal. Lett. 2004. V. 82. P. 121.
- Michorczyk P., Ogonowski J. // Appl. Catal. A. 2003. V. 251. P. 425.
- Zheng B., Hua W., Yue Y., Gao Z. // J. Catal. 2005. V. 232. P. 143.
- Xu B., Zheng B., Hua W. et al. // Ibid. 2006. V. 239. P. 470.
- Michorczyk P., Go'ra-Marek K., Ogonowski J. // Catal. Lett. 2006. V. 109. P. 195.
- Mishanin I.I., Zizganova A.I., Bogdan V.I. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2018. V. 67 (6). P. 1031.
- Bugrova T.A., Dutov V.V., Svetlichnyi V.A. et al. // Catal. Today. 2019. V. 333. P. 71.
- Nakagawa K., Kajita C., Ikenaga N. et al. // Ibid. 2003. V. 84. P. 149.
- Ding J., Qin Z., Li X. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2010. V. 315. P. 221.
- Sadeghi E., Oskoui M.S., Khatamian M., Ghassemi A.H. // Mod. Res. Catal. 2016. V. 5 (3). P. 75.
- Michorczyk P., Zenczak K., Niekurzak R., Ogonowski J. // Pol. J. Chem. Tech. 2012. V. 14 (4). P. 77.
- Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O. et al. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28 (2). P. 147.
- Evdokimenko N.D., Kim K.O., Kapustin G.I. et al. // Catalysis in Industry. 2018. V. 10 (4). P. 288.
- Michorczyk P., Zeńczak-Tomera K., Michorczyk B. et al. // J. of CO₂ Utilization. 2020. V. 36. P. 54.
- Agafonov Y.A., Gaidai N. A., Lapidus A.L. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. P. 744.
- Nakagawa K., Kajita C., Ikenaga N. et al. // Catal. Today. 2003. V. 84. P. 149.
- Ge X., Zou H., Wang J., Shen J. // React. Kinet. Catal. Lett. 2005. V. 85. P. 253.
- Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. P. 2403.
- Weckhuysen B.M., Wachs I.E., Schoonheydt R.A. // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 3327.
- Michorczyk P., Ogonowski J., Kus'trowski P., Chmielarz L. // Appl. Catal. A. 2008. V. 349. P. 62.
- Zhang F., Wu R., Yue Y., Yang W. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2011. V. 145. P. 194.
- Wang H.-M., Chen Y., Yan X. et al. // Ibid. 2019. V. 284. P. 69.
- Xiong J., Li Y., Pang C. et al. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2019. V. 26. P. 16000.
- Tuti S., Pepe F. // Catal. Lett. 2008. V. 122. P. 196.
- Turrà N., Acuña A.B., Schimmöller B. et al. // Top. Catal. 2011. V. 54. P. 737.
- Koirala R., Buechel R., Pratsinis S.E., Baiker A. // Appl. Catal. A. 2016. V. 527. P. 96.
- Zhang L., Lin J., Chen Y. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. P. 2075.
- Scheffer B., Heijeinga J.J., Moulijn J.A. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 4752.
- Manh Ha Q.L., Armbruster U., Kreyenschulte C. et al. // Catal. Today. 2018. V. 334. P. 203.
- Mendoza-Nieto J.A., Robles-Méndez F., Klimova T.E. // Ibid. 2015. V. 250. P. 47.
- Sheshko T.F., Serov Y.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85 (1). P. 51–54.