

УДК 544.431.24

Памяти выдающегося ученого Ильи Иосифовича Моисеева посвящается

## ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ НОРБОРНАДИЕНА

© 2021 г. В. В. Замалютин<sup>1</sup>, \*, Е. А. Кацман<sup>1</sup>, В. Я. Даниюшевский<sup>1</sup>, В. Р. Флид<sup>1</sup>, \*\*,  
В. В. Подольский<sup>1</sup>, А. В. Рябов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет,  
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*e-mail: zamalyutin@mail.ru

\*\* e-mail: vitaly-flid@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.03.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 13.05.2021 г.

Исследовано газо- и жидкофазное гидрирование бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена (норборнадиена) (НБД) в присутствии промышленного палладиевого катализатора Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ПК-25) в среде *n*-гептана при 75–200°C. Идентифицированы продукты реакции, установлены основные маршруты ее протекания, изучен материальный баланс. Подтвержден эффект предпочтительной адсорбции НБД по сравнению с остальными компонентами системы на активном палладиевом центре. Рассмотрена связь между возможными способами координации НБД и строением продуктов. На основании совокупности экспериментальных и теоретических данных предложена параллельно-последовательная схема механизма процесса.

**Ключевые слова:** НБД и продукты его гетерогенного гидрирования, параллельно-последовательный механизм, палладиевый катализатор, активный центр, теории гетерогенного катализа

**DOI:** 10.31857/S0132344X21100091

Теория адсорбции И. Ленгмюра [1, 2] создала условия для качественного понимания и количественного описания кинетики гетерогенно-каталитических химических реакций (ГКХР), а также многих ее закономерностей, включая конкурентное торможение субстратами или продуктами [3–6]. Необходимость адекватной количественной интерпретации кинетических результатов для некоторых сложных ГКХР привела к допущению о множественной адсорбции молекул реагентов на одном активном центре (АЦ) [7]. Такое предположение способно придать кинетическим моделям большую степень гибкости, чем они имели до этого на основе классических положений о механизмах ГКХР.

Одной из общеизвестных систем взглядов на механизмы ГКХР является рассмотрение их особенностей, основанных на аналогиях с гомогенным катализом. Они включают сходные черты по промежуточным продуктам реакции, по характеру связывания реагентов активным центром (например, координация–адсорбция), по роли среды (например, растворитель или поверхность) и т.п. Большой вклад в развитие таких представлений

внесли классические работы И.И. Моисеева с сотрудниками по гомогенному катализу на гигантских кластерах металлов, близких по размеру и каталитическим свойствам к частицам металла на поверхности носителя [4, 8–10].

С другой стороны, адекватными примерами реализации множественной адсорбции являются работы по квантово-химическому моделированию взаимодействия фенилацетилена с Pd-поверхностью (111) [11, 12], а также экспериментальные исследования кинетики и особенностей механизма селективного гидрирования фенилацетилена в присутствии Pd/C [13]. Это явление наблюдается при деоксигенации жирных кислот в жидкой фазе на нанесенных палладиевых и никелевых катализаторах [14–16].

Реакции селективного гидрирования широко применяются в нефтехимической промышленности для очистки этилена и стирола от примесей ацетилена и фенилацетилена в газовой и жидкой фазах соответственно [17–19].

Несмотря на наличие значительного количества публикаций по ГКХР, имеющих данные

далеко не всегда достаточно для глубокого понимания строения и функционирования АЦ гетерогенного катализатора (ГК) и направленного подбора условий гидрирования, что необходимо при построении адекватных кинетических моделей.

Понимание закономерностей гетерогенного гидрирования бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена (норборнадиена) (НБД) может стимулировать не только развитие представлений о множественной адсорбции субстратов на одном АЦ ГК, но и создать предпосылки для селективного получения напряженных насыщенных карбоциклических структур с сохранением углеродного каркаса.

Двойные связи в НБД обладают повышенной реакционной способностью из-за особенностей пространственного строения и наличия гомосопряжения. Соединения, получаемые на основе НБД, в том числе продукты гидрирования, — перспективные полупродукты в органическом синтезе, в частности компоненты новых перспективных полимерных материалов или топлив с высокими удельными энергетическими показателями [20].

Практическая целесообразность разработки катализаторов и условий проведения реакций жидкофазного гидрирования напряженных полициклических соединений определяется необходимостью сохранения структуры углеродного каркаса, что актуально для НБД и его производных. Поэтому действие катализатора и условия гидрирования должны быть достаточно мягкими. Разработка таких катализаторов и изучение механизма их действия осуществляется на основе систематических структурных и кинетических исследований. Результаты предварительных экспериментов по газофазному гидрированию НБД при 100–200°C позволяют высказать качественные аналогии, наблюдаемые для некоторых реакций с участием ацетиленов и диенов на нанесенных палладиевых ГК. Несмотря на сравнительно большую технологичность гидрирования в газовой фазе, эти процессы приемлемы только для первых представителей рядов — НБД и бицикло[2.2.1]гепт-2-ен (норборнен, НБЕН). Более тяжелые норборненовые производные, такие как дициклопентадиен, 5-винилнорборнен, пента- и гексациклические димеры НБД и многие другие, могут участвовать только в жидкофазных процессах [21].

Цель настоящего исследования — изучение особенностей жидкофазного гидрирования НБД в реакторах периодического и проточного типов, а также создание предпосылок для разработки кинетической модели, адекватно описывающей превращение НБД в бицикло[2.2.1]гептан (норборнан, НБАН) в присутствии палладиевого катализатора корочкового типа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали НБД, который перед опытами сушили над натриевой проволокой и перегоняли, а также растворители *n*-гептан (эталонный, ХИММЕД) и *n*-нонан — внутренний стандарт (для хроматографии “х. ч.”, РЕАХИМ) — без дополнительной очистки. Газообразные водород марки А чистотой 99.99% ГОСТ 3022-80 и азот марки “ос. ч.” (1 сорт, чистотой 99.999%) применяли без дополнительной очистки.

В качестве ГК использовали промышленный катализатор ПК-25 (ТУ 38.102178-96) (ЗАО “Промкатализ”), применяющийся для селективного гидрирования (удаления) примесей ацетилена и диеновых углеводородов в жидких и газообразных продуктах пиролиза [22].

**Методика восстановления катализатора ПК-25 в токе  $H_2$  и анализ продуктов гидрирования НБД в проточном реакторе 1 и в реакторе периодического действия 2.** Реакторы 1 (объем рабочей зоны 3 см<sup>3</sup>) или 2 (объем 100 см<sup>3</sup>) продували водородом (25°C, 20 мин). Навеску катализатора ПК-25 (0.50–1.50 г) восстанавливали в токе водорода (4 л/ч) в течение 180 мин при температурах опытов (100–200°C) в 1 или 75°C в 2. Визуально наблюдали почернение гранул катализатора.

Для идентификации всех компонентов смеси использовали хроматомасс-спектрометр Agilent 5973N с приставкой Agilent 6890 (тип ионизации — электронный удар, колонка Agilent 122-5536 DB-5ms).

Анализ реакционных проб проводили на хроматографе Кристалл 2000 (колонка VS-101 50 м × 0.2 мм, фаза 100%-ный диметилполисилоксан). Время анализа 27 мин; температура детектора и испарителя 180°C; начальная температура колонки 70°C; температурный режим колонки 70°C (10 мин) — 15°C (мин) — 250°C (3 мин); газ-носитель гелий; поток 0.8 мл/мин; деление потока 1 : 125. ГЖХ (газо-жидкостная хроматография)-анализ исходного НБД показал наличие в нем ~5% НБЕН. Эти данные учитывали при анализе проб, отобранных в ходе эксперимента. Обработку результатов анализа проводили с помощью программы Хроматэк-аналитик методом внутреннего стандарта по *n*-нонану.

**Методика проведения кинетических экспериментов в реакторе 1.** Проточный кварцевый реактор (реакционный объем 3 см<sup>3</sup>) состоит из нескольких частей. В верхнюю часть, снабженную электрообогревом, загружали катализатор. Вторая и третья части реактора представляют собой шариковый холодильник и холодильник-сепаратор. В нижней части находится колба-приемник, помещенная в ледяную баню.

В верхнюю часть реактора непрерывно подавали смесь водорода и жидких реагентов с помощью перистальтического насоса. В колбе-приемнике в те-

**Таблица 1.** Условия газофазного гидрирования НБД в проточном реакторе

| Условия опыта                        | Опыт 1 | Опыт 2 | Опыт 3 | Опыт 4 | Опыт 5 |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Температура реактора, °С             | 200    | 155    | 100    | 125    | 100    |
| Время опыта, мин                     | 150    | 150    | 120    | 120    | 120    |
| Расход по Н <sub>2</sub> (25°С), л/ч | 2.4    | 2.4    | 2.4    | 4.86   | 4.86   |
| Расход по исходной смеси, мл/ч       | 9.52   | 9.52   | 9.52   | 17.6   | 24.1   |

чение опыта собирается жидкая фракция, содержащая продукты гидрирования. Собранный катализат в конце эксперимента анализировали методом ГЖХ.

**Методика проведения кинетических экспериментов в реакторе 2.** При изучении кинетики жидкофазного гидрирования НБД для обеспечения интенсивного перемешивания использовали вибростенд, на который устанавливался термостатируемый реактор периодического действия объемом 100 мл с обратным холодильником и пробоотборником в нижней части реактора. Реактор соединяли с газометром, наполненным водородом. Контроль за ходом экспериментов осуществляли методами ГЖХ-анализа реакционных проб и волюмометрически по поглощению водорода. По результатам анализа для каждого эксперимента рассчитывали полный материальный баланс. Отбор проб осуществляли без нарушения реакционного режима. Их количество определяли условиями статистической обработки результатов с целью получения адекватной информации. Конверсия реагентов в кинетических экспериментах достигала 100%.

Специальными опытами подобраны режимы перемешивания. При интенсивности встряхивания выше 380 мин<sup>-1</sup> обеспечивается протекание процесса без заметных диффузионных ограничений. С этой же целью оптимизировали форму и размеры гранул катализатора (0.1–0.2 мм).

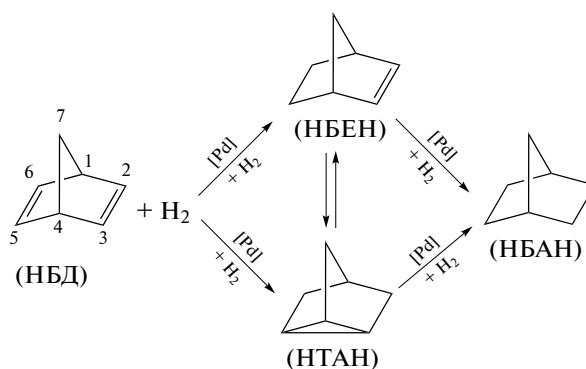
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подбора условий полного гидрирования НБД в среде *n*-гептана в проточном реакторе и стабильности катализатора проведена серия опытов в токе водорода в интервале температур 100–200°С при варьировании расхода водорода и реагентов (табл. 1). Время контакта реакционной смеси составляло 0.1–0.3 ч. Результаты ГЖХ-анализа на выходе из реактора приведены в табл. 2. Основными продуктами являются НБАН (84–92%) и трицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептан (нортрициклан, НТАН) (8–10%), а также некоторое количество НБЕН (1.5–5%) или его полное отсутствие. Другие соединения не обнаружены. Катализатор после 20-кратного использования не теряет своей активности. Таким образом, подобранные условия и режимы гидрирования позволяют полностью избежать деструкции углеродного каркаса в норборнанных структурах и сохранять актив-

ность катализатора на протяжении длительного времени.

Из результатов газофазного гидрирования НБД в проточном реакторе следует, что при полной конверсии НБД наблюдается высокая селективность по НБАН, которая возрастает с уменьшением температуры (табл. 2, опыты 1–3). При увеличении расхода по сырью (табл. 2, опыт 5) выход НБЕН как промежуточного продукта гидрирования НБД в конечной смеси повышается и достигает 5%. Во всех опытах наблюдается образование НТАН (до 10%), выход которого повышается с ростом температуры и не зависит от скорости подачи сырья (табл. 1, 2).

Несмотря на то что НТАН является минорным продуктом, механизм его образования представляет интерес с точки зрения вариативности способов координации НБД на активном центре катализатора. Теоретически можно допустить, что НТАН образуется при присоединении атомов водорода в положения 2 и 6 молекулы НБД, а также при изомеризации НБЕН. Возможные превращения НБД в ходе газофазного гидрирования представлены на схеме 1.

**Схема 1.**

Для проверки этих гипотез проведен квантово-химический анализ вероятных превращений НБД и продуктов его гидрирования. При оптимизации геометрии и расчета термодинамических характеристик всех компонентов реагирующей системы использовали пакет квантово-химических программ Gaussian 09W (метод MP2/6-311G(d,p)). Для всех реакций рассчитаны величины  $\Delta G^\circ$  в газовой фазе (табл. 3).

**Таблица 2.** Результаты газофазного гидрирования НБД в проточном реакторе

| Состав исходной смеси, % (по данным ГЖХ-анализа)             |        |        |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Компонент  | Опыт 1 | Опыт 2 | Опыт 3 | Опыт 4 | Опыт 5 |
| НБД  | 95.06  | 95.38  | 95.37  | 95.37  | 95.42  |
| НБЕН   | 4.94   | 4.62   | 4.63   | 4.63   | 4.58   |
| Состав конечной реакционной смеси, % (по данным ГЖХ-анализа) |        |        |        |        |        |
| НБД  | 0.69   | 0      | 0      | 0      | 1.09   |
| НБЕН   | 2.10   | 0      | 0      | 1.52   | 4.94   |
| НТАН   | 8.80   | 10.14  | 7.68   | 8.90   | 9.63   |
| НБАН   | 88.41  | 89.86  | 92.32  | 89.58  | 84.34  |
| Количественные технологические показатели                    |        |        |        |        |        |
|  | Опыт 1 | Опыт 2 | Опыт 3 | Опыт 4 | Опыт 5 |
| Температура реактора, °С                                     | 200    | 155    | 100    | 125    | 100    |
| Степень превращения, %                                       |        |        |        |        |        |
| X <sub>НБД</sub>   | 99.3   | 100    | 100    | 100    | 98.8   |
| X <sub>НБЕН</sub>  | 57.8   | 100    | 100    | 64.9   | 9.10   |
| Селективность по НБД, %                                      |        |        |        |        |        |
| Ф <sub>НБАН</sub>  | 88.3   | 89.7   | 92.2   | 90.8   | 85.0   |
| Ф <sub>НБЕН</sub>  | 9.44   | 0      | 0      | 0      | 9.92   |
| Ф <sub>НТАН</sub>  | 2.26   | 10.3   | 7.80   | 9.20   | 5.08   |

Результаты квантово-химических расчетов подтверждают, что изомеризация НБЕН в НТАН в исследуемых условиях термодинамически возможна, но маловероятна. Для проверки этой гипотезы были проведены модельные эксперименты. В проточный реактор при 200°C в токе азота и при отсутствии водорода подавали смесь, состоящую из 40% НБЕН и 60% *n*-гептана по массе. На выходе из реактора НТАН обнаружен не был. Таким образом, образование НТАН происходит только в результате одностадийного гидрирования НБД.

**Таблица 3.** Результаты расчета  $\Delta G^\circ$  в газовой фазе для превращений с участием НБД и продуктов его гидрирования

| Реакция                      | $\Delta G^\circ$ , кДж/моль |
|------------------------------|-----------------------------|
| НБД + H <sub>2</sub> → НБЕН  | -123.57                     |
| НБЕН + H <sub>2</sub> → НБАН | -101.44                     |
| НБД + H <sub>2</sub> → НТАН  | -138.35                     |
| НБЕН → НТАН                  | -14.78                      |
| НТАН → НБЕН                  | 14.78                       |
| НТАН + H <sub>2</sub> → НБАН | -86.67                      |

Для изучения особенностей кинетики гидрирования НБД проведена серия из шести опытов в реакторе периодического действия при одинаковой температуре. С целью проверки адекватности получаемых кинетических данных, каждый эксперимент дублировался. Условия некоторых опытов и результаты жидкофазного гидрирования НБД представлены в табл. 4 и 5 соответственно.

На рис. 1–3 представлены характерные кинетические кривые, получаемые при жидкофазном гидрировании НБД (76°C, растворитель *n*-гептан). Для каждой реакционной пробы методом внутреннего стандарта сводили материальный баланс (суммарная погрешность не более 5%). Во всех опытах в ходе гидрирования НБД наблюдали значительные количества промежуточного продукта – НБЕН. Время достижения максимальной концентрации НБЕН зависит от начальной концентрации НБД (рис. 2, 3) и практически совпадает с временем его полного расходования. Очевидно, при наличии в системе НБД промежуточный продукт в малой степени вступает во вторую стадию с образованием НБАН. После исчерпания НБД скорость образования НБАН значительно увеличивается. Кинетический порядок по НБД и НБЕН близок нулю в широком временном интервале. Этот факт подтверждает, что подобно

**Таблица 4.** Условия некоторых опытов жидкофазного гидрирования НБД в реакторе периодического действия

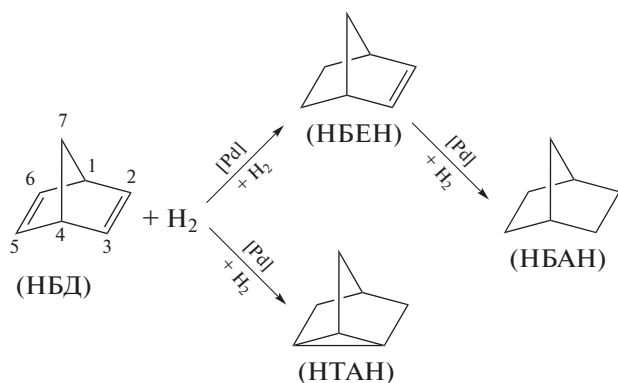
| Условия опытов                                    | Опыт 6             | Опыт 7 | Опыт 8 | Опыт 9 |
|---|--------------------|--------|--------|--------|
| Температура реактора, °С                          | 76                 |        |        |        |
| Масса катализатора ПК-25, г                       | 1.4750             | 0.5050 | 0.5049 | 0.5070 |
| Форма катализатора                                | Гранулы 0.1–0.2 мм |        |        |        |
| Скорость встряхивания реактора, мин <sup>-1</sup> | 380                |        |        |        |

**Таблица 5.** Результаты жидкофазного гидрирования НБД в реакторе периодического действия

| Состав исходной смеси, % (по данным ГЖХ-анализа)             |        |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|--------|
| Компонент  | Опыт 6 | Опыт 7 | Опыт 8 | Опыт 9 |
| НБД  | 95.49  | 95.63  | 48.06  | 95.92  |
| НБЕН   | 4.51   | 4.37   | 51.94  | 4.08   |
| Состав конечной реакционной смеси, % (по данным ГЖХ-анализа) |        |        |        |        |
| НБД  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| НБЕН   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| НТАН   | 1.58   | 1.77   | 0.70   | 1.87   |
| НБАН   | 98.42  | 98.23  | 99.30  | 98.13  |

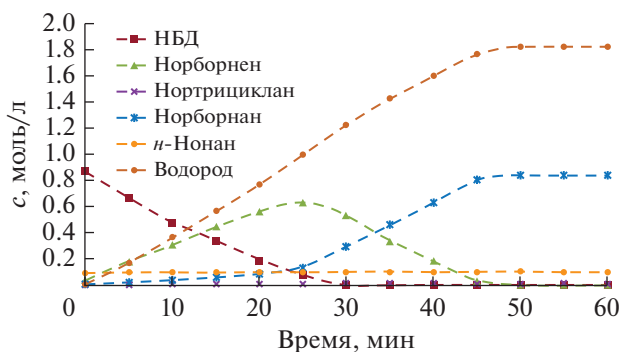
ацетиленовым соединениям НБД связан с активным палладиевым центром значительно прочнее, чем НБЕН и остальные компоненты реакции.

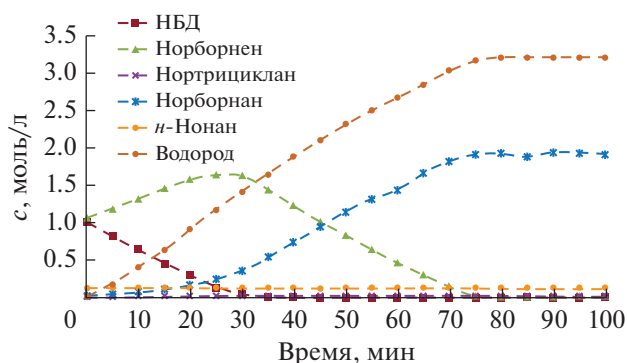
Анализ полученных кинетических кривых позволяет конкретизировать механизм этого процесса. Механизм гидрирования НБД (катализатор ПК-25) на основании экспериментальных и теоретических данных представлен на схеме 2. Реакция имеет выраженный трехстадийный параллельно-последовательный характер.

**Схема 2.**

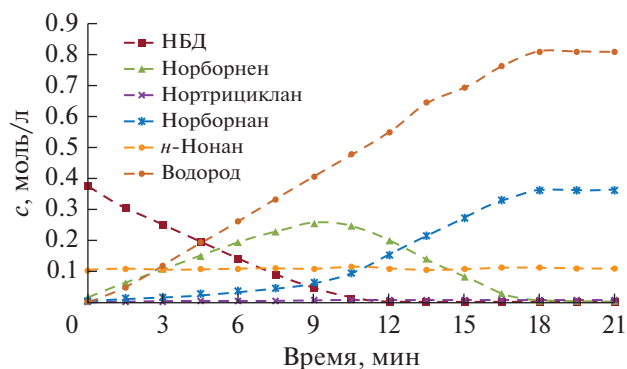
Как в статической, так и в проточной системах реакция протекает с высокими показателями конверсии НБД и селективности по НБАН. Характерной особенностью процесса является наличие минорного продукта – НТАН (до 2%), образующегося непосредственно из НБД и не расходующегося на последующих этапах (рис. 4). На выход НТАН, очевидно, влияет только температура.

Характер кинетических кривых указывает на существенное торможение стадии гидрирования НБЕН в присутствии НБД. Это явление, вероятно, носит термодинамический характер из-за сильного связывания активного центра катализатора молекулой НБД. Аналогичный эффект наблюдается при гидрировании ацетиленов и диенов [4] и подтверждается сравнительными данными по энергиям адсорбции для фенилацетилена и стирола на Pd/C. Разница в значениях  $\Delta G^\circ$  адсорбции, полученных квантово-химическими методами для различных поверхностей палладия, составляет от 21 до 42 кДж/моль в пользу фенилацетилена [11, 12].

**Рис. 1.** Характерные кинетические кривые поглощенного водорода, НБД и продуктов его гидрирования (здесь и на рис. 2–4 76°С, *n*-гептан) (табл. 5).



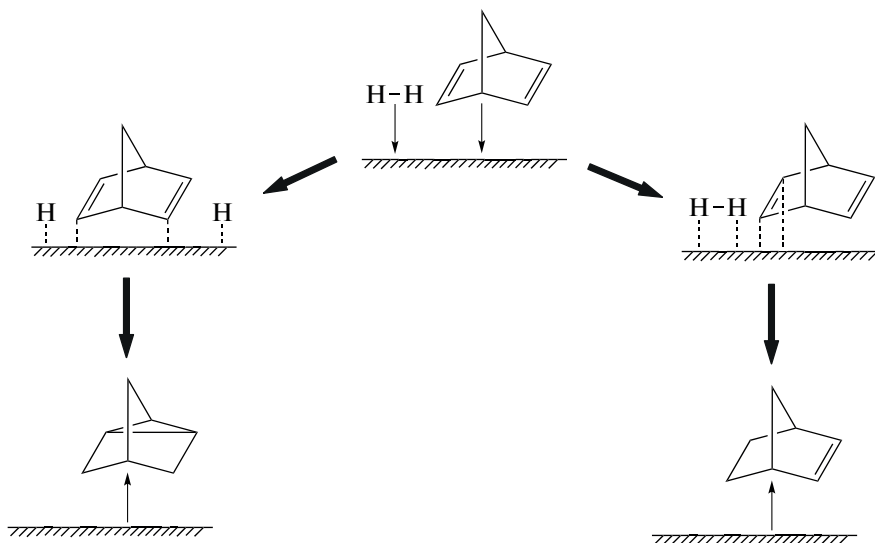
**Рис. 2.** Кинетические кривые поглощенного водорода, НБД и продуктов его гидрирования при одинаковой начальной концентрации НБД и НБЕН в опыте 8 (табл. 5).



**Рис. 3.** Кинетические кривые поглощенного водорода, НБД и продуктов его гидрирования при уменьшенной в два раза концентрации НБД относительно опытов 6 и 7 (табл. 5, опыт 9).

Вариативность форм координации (адсорбции) НБД (моно-/бидентатной, экзо/эндо) приводит к образованию различных продуктов, в частности хелатный характер его координации

подтверждается образованием незначительных количеств НТАН. Возможные способы координации НБД на поверхности палладиевого катализатора представлены на схеме 3.



**Схема 3.**

Для более обоснованных выводов о характере координации НБД на активных палладиевых центрах и стерических особенностях процессов гидрирования норборненовых производных требуются дополнительные систематические исследования. Учитывая большой диапазон структурных особенностей соединений этого класса, в том числе связанных с пространственным экранированием двойных связей, для каждого объекта требуется специфический подход к разработке

структуры катализатора и условий проведения процесса.

Более подробные выводы о деталях механизма изучаемой реакции, в дальнейшем, предполагается сделать на основе структурной кинетической модели, построенной по данным специально спланированного эксперимента.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

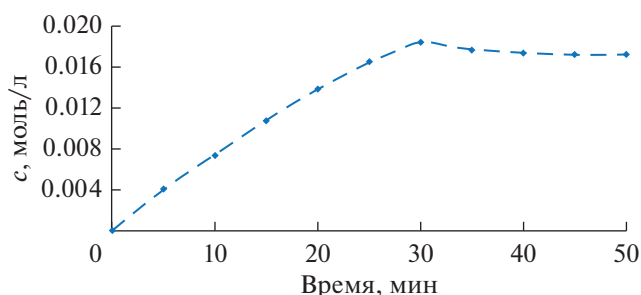


Рис. 4. Закономерности образования НТАН (табл. 5).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Langmuir I.* // J. Am. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1361.
2. *Masel R.* Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. N.Y.: John Wiley and Sons, Inc., 1996.
3. *Nishimura S.* Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis. N.Y.: John Wiley and Sons, Inc., 2001.
4. *Berenblyum A.S., Danyushevsky V.Ya., Katsman E.A.* // Kinetics and Catalysis. 2019. V. 60. № 4. P. 381.
5. *Berenblyum A.S., Al-Wadhaf H.A., Katsman E.A., Flid V. R.* // Kinetics and Catalysis. 2011. V. 52. № 2. P. 296.
6. *Tagandurdyeva N., Maltseva N.V., Vishnevskaya T.A. et al.* // Fine Chem. Technol. 2020. V. 15. P. 7.
7. *Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Шамсиев Р.С., Флид В.Р.* Теория и практика гетерогенных катализаторов и адсорбентов / Под ред. Койф-мана О.И. М.: URSS, 2020. С. 15.
8. *Moiseev I.I., Vargaftik M.N.* Catalysis with giant palladium clusters // Perspectives in Catalysis / Eds. Thomas J.M., Zamaraev K.I. Oxford: Blackwell. 1991. P. 91.
9. *Moiseev I.I., Vargaftik M.N.* // Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Complexes. N.Y.: Wiley-VCH, 1998. № 4. P. 395.
10. *Moiseev I.I., Gekhman A.E., Tsodikov M.V. et al.* // Multimetallic Catalyst in Organic Synthesis / Eds. Shibasaki M., Yamamoto Y. Weinheim: Wiley-VHS, 2004. P. 249.
11. *Shamsiev R.S., Danilov F.O., Morozova T.A.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 3. P. 401.
12. *Shamsiev R.S., Danilov F.O., Flid V.R., Shmidt E.Yu.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 12. P. 2234.
13. *Беренблум А.С., Аль-Вадхав Х.А., Кацман Е.А.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 2. С. 125.
14. *Berenblyum A.S., Podoplelova T.A., Katsman E.A. et al.* // Kinetics and Catalysis. 2012. V. 53. № 5. P. 595.
15. *Katsman E.A., Danyushevsky V.Ya., Kuznetsov P.S. et al.* // Kinetics and Catalysis. 2017. V. 58. № 2. P. 147.
16. *Katsman E.A., Danyushevsky V.Ya., Kuznetsov P.S.* // Petroleum Chemistry. 2017. V. 57. № 12. P. 1190.
17. *Басимова Р.А., Павлов М.Л., Мячин С.И.* // Нефтехимия. 2009. Т. 5. № 5. С. 360.
18. *Назаров М.В., Ласкин А.И., Ильясов И.Р. и др.* // Катализ в промышленности. 2013. № 2. С. 39.
19. *Стыценко В.Д., Мельников Д.П.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 5. С. 691.
20. *Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshstein E.Sh.* // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. P. 1169.
21. *Shorunov S.V., Zarezin D.P., Samoilov V.O. et al.* // Fuel. 2021. V. 283. P. 118935.
22. Каталог. Редкинский катализаторный завод. <http://www.recatalys.ru/katalog/>.