

АКТИВАЦИЯ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ ПРОЦЕССА МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МЕДЬ-ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

© С. И. Галанов, О. И. Сидорова, О. В. Магаев, Д. Ю. Савенко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина д. 36
E-mail: galanov@xf.tsu.ru

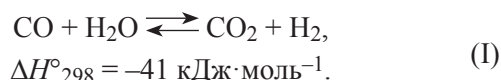
Поступила в Редакцию 17 ноября 2023 г.
После доработки 29 декабря 2023 г.
Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

Механохимическим способом в присутствии щавелевой кислоты синтезированы катализаторы паровой конверсии монооксида углерода состава: 44 мас% CuO, 45 мас% ZnO, 11 мас% Al₂O₃. Катализаторы протестированы в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром. Показано влияние количества вводимой в процессе синтеза щавелевой кислоты на изменение площади удельной поверхности образцов катализаторов, а также на производительность катализаторов по монооксиду углерода.

Ключевые слова: паровая конверсия монооксида углерода; медь-цинк-алюминийсодержащие катализаторы; механохимический синтез

DOI: 10.31857/S0044461823090037; EDN: JUNYPZ

Реакция паровой конверсии монооксида углерода является одним из базовых процессов получения водорода в водородной энергетике, нефтехимической и азотной промышленности [1] и протекает согласно уравнению реакции



В промышленности процесс паровой конверсии CO проводят при давлении 20–45 атм [2] следующим образом: а) среднетемпературная реакция протекает при 350–450°C, в качестве катализаторов используются оксидные Fe-Cr катализаторы, модифицированные оксидом меди, остаточное содержание CO 2.5–3.0%; б) низкотемпературная реакция протекает при 180–250°C, в качестве катализаторов используют оксидные Cu-Zn-Al катализаторы, остаточное содержание CO 0.3–0.6% [3].

Промышленные Cu-Zn-Al катализаторы получают путем совместного осаждения из водных растворов азотнокислых солей металлов карбонатами щелочных металлов [4], или разложением аммиачно-карбонат-

ных комплексов меди и цинка [5], или мокрым смешением [6]. Все перечисленные способы многостадийные, длительные по времени и сопровождаются эмиссией загрязняющих веществ (газовые сбросы, сточные воды). Из данных литературы известно, что механохимический синтез рассматривается как перспективный самостоятельный метод получения активных катализаторов, так как позволяет сократить число стадий процесса синтеза и избежать образования большого количества сточных вод [7]. В работе [8] было показано, что добавление щавелевой кислоты к нитратам меди, цинка и алюминия в процессе механохимического синтеза Cu-Zn-Al катализаторов и варьирование времени обработки приводит к уменьшению размеров кристаллитов CuO, но не было показано влияние количества вводимой щавелевой кислоты на изменение текстурных и каталитических свойств катализаторов паровой конверсии CO. В работах [7, 8] механохимический синтез медьсодержащих катализаторов Cu-CeO₂ и Cu-Zn-Al из оксидов металлов приводил к уменьшению удельной поверхности синтезированных образцов. Активный центр Cu-Zn-Al катализаторов — это кристаллиты меди,

образующиеся при восстановлении CuO водородом, распределенные в матрице ZnO. При этом активность катализатора зависит от размера частиц активного компонента и удельной поверхности [9]. Оксиды меди и цинка имеют низкую удельную поверхность [8], и использование механохимического синтеза не приводит к ее увеличению. Для диспергирования оксидов предлагается вводить в реакционную массу в качестве реагента щавелевую кислоту, что приводит при механохимическом синтезе к образованию оксалатов цинка и меди, впоследствии разлагающихся до оксидов. Это позволит, по нашему мнению, увеличить удельную поверхность и получить более активные катализаторы по сравнению с исходными оксидами.

Цель работы — механохимический синтез медь-содержащих катализаторов паровой конверсии CO из оксидов металлов и оценка влияния введения в систему щавелевой кислоты на текстурные и каталитические свойства Cu-Zn-Al катализаторов.

Экспериментальная часть

В работе были синтезированы катализаторы на основе оксидов меди, цинка и алюминия следующего состава: 44 мас% CuO, 45 мас% ZnO, 11 мас% Al₂O₃.

Для синтеза катализаторов были использованы: CuO (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ»), ZnO (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ»), бемит (ООО «Прима»), щавелевая кислота (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ»). Механическую обработку проводили на лабораторной планетарной шаровой мельнице АГО-2 (ООО «НПО НОВИЦ»). Активация осуществлялась стальными шарами диаметром 8 мм в стальных бочках объемом 150 мл с водяным охлаждением со скоростью вращения 1200 об·мин⁻¹ при отношении массы образца к массе шаров 3.0 мас%.

Для дозирования газов использовали формирователь газовых потоков «ФГП Хроматэк-Кристалл» (ЗАО СКБ «ХРОМАТЭК»). Для восстановления и тестирования полученных продуктов в реакции паровой конверсии CO были использованы следующие газы: азот газообразный (ос.ч., ООО «Чистые газы»), водород газообразный (ос.ч., ООО «Чистые газы»), монооксид углерода (ч., ООО «Чистые газы»). Предварительно перед каталитическим тестированием или определением площади поверхности металлической меди катализаторы восстанавливали 5 ч в токе азот-водородной смеси при скорости подачи 5000 ч⁻¹ с изменением концентрации H₂ от 3 до 20 об% и подъеме температуры от 180 до 220°C. Испытания активности катализаторов в реакции паровой конвер-

сии CO проводили при $T = 180^\circ\text{C}$, объемная скорость парогазовой смеси (W) составляла 5000 ч⁻¹, соотношение водяной пар/сухой газ = 0.7/1, в сухом газе содержание CO в смеси с N₂ 10.0 об%. Для анализа газовой фазы использовали хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (ЗАО СКБ «ХРОМАТЭК») с двумя детекторами по теплопроводности. Для разделения газовой смеси использовали хроматографические колонки: насадочную колонку длиной 4 м с сорбентом NaX для разделения H₂, O₂, N₂ и CO [газ-носитель — Ar, детектор по теплопроводности (1)]; насадочную колонку длиной 1.5 м, сорбент — Carbosieve S-II, для определения CO₂ и H₂O [газ-носитель — He, детектор по теплопроводности (2)]. Температура термостата колонок составляла 80°C. Расчет концентраций компонентов газовой смеси проводили методом абсолютной калибровки с использованием программы Хроматэк Аналитик 2.5.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили при помощи дифрактометра MiniFlex 600 (Rigaku Corporation) с монохроматизированным CuK_α-излучением ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Диапазон сканирования 2θ от 10° до 100°, скорость сканирования — 2 град·мин⁻¹, интерпретацию фазового состава проводили с использованием баз данных PDF-2/Release 2012 RDB.

Удельную поверхность, объем пор и размер частиц определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера по низкотемпературной адсорбции N₂ при помощи прибора Tristar 3020 (Micromeritics).

Площадь поверхности металлической меди восстановленных катализаторов определяли методом хемосорбции N₂O при помощи прибора ChemiSorb 2750 (Micromeritics) по методике [10]. Размер кристаллитов металлической меди (d_{Cu}) рассчитывали по формуле [11]

$$d_{\text{Cu}} (\text{м}) = \frac{6\chi_{\text{Cu}}}{\rho_{\text{Cu}} S_{\text{Cu}}}, \quad (1)$$

где χ_{Cu} — массовая доля металлической меди в восстановленном катализаторе, ρ_{Cu} — плотность металлической меди (8960 кг·м⁻³), S_{Cu} — площадь поверхности металлической меди (м²·кг⁻¹).

Константу скорости прямой реакции рассчитывали по формуле [12]

$$k_{\rightarrow} (\text{с}^{-1}) = \ln \frac{c_{\text{COисх.-вл}} - c_{\text{COравн}}}{c_{\text{COк.-вл}} - c_{\text{COравн}}} \frac{1}{\tau_{\text{кон}}}, \quad (2)$$

где $c_{\text{COисх.-вл}}$ — содержание CO в исходной влажной смеси, $c_{\text{COк.-вл}}$ — содержание CO в конечной влажной смеси, $c_{\text{COравн}}$ — равновесная концентрация CO при температуре реакции и $c_{\text{COисх.-вл}}$, $\tau_{\text{кон}}$ — время контакта (с). Равновесную концентрацию CO при

$T = 180^\circ\text{C}$ рассчитывали по формуле, предложенной в работе [12].

Производительность катализатора по СО рассчитывали по формуле [12]

$$П (\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}) = \ln \frac{1}{1-X} \frac{V_{\text{о-вл}}}{m}, \quad (3)$$

где X — степень превращения СО; $V_{\text{о-вл}}$ — объемная скорость влажной реакционной смеси, подаваемой в реактор ($\text{мл} \cdot \text{с}^{-1}$); m — навеска катализатора (г).

Обсуждение результатов

Согласно данным рентгенофазового анализа (см. рисунок, *a*), в образце катализатора, не содержащего щавелевую кислоту (табл. 1), полученного путем механохимического синтеза, обнаружены фазы CuO ($2\theta = 35.74^\circ, 38.96^\circ, 49.21^\circ, 61.80^\circ, 66.20^\circ$) и ZnO ($2\theta = 31.80^\circ, 34.45^\circ, 47.60^\circ, 57.10^\circ, 63.15^\circ, 67.82^\circ, 69.00^\circ$). В образцах с мольным соотношением $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/(\text{CuO} + \text{ZnO}) = 1/5$ (см. рисунок, *b*; табл. 1), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/(\text{CuO} + \text{ZnO}) = 1/2.25$ (см. рисунок, *в*; табл. 1) и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/(\text{CuO} + \text{ZnO}) = 1/1.67$ (см. рисунок, *г*; табл. 1) после механохимической активации помимо фаз CuO и ZnO обнаружена фаза Cu_2O ($2\theta = 36.65^\circ, 42.73^\circ, 61.44^\circ$). Это связано с восстановлением оксида меди щавелевой кислотой в процессе механохимической активации. Интенсивность рефлексов Cu_2O растет с увеличением мольного соотношения $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/(\text{CuO} + \text{ZnO})$ с 1/5 до 1/1, при этом рефлексы, соответствующие оксалатам меди и цинка, не обнаружены (см. рисунок, *a–e*). Вводимый перед механохимическим синтезом бемит находится в рентгеноаморфном состоянии.

Увеличение мольного соотношения $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/(\text{CuO} + \text{ZnO})$ с 1/5 до 1/1 в условиях механохимиче-

ского синтеза приводит к значительному увеличению удельной поверхности образцов от 8 до $106 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Площадь поверхности металлической меди при этом увеличивается приблизительно в 6 раз по сравнению с образцом, не содержащим щавелевой кислоты, — с 2 до $12 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (табл. 1). С увеличением мольного соотношения $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/(\text{CuO} + \text{ZnO})$ с 1/5 до 1/1 наблюдается уменьшение размеров кристаллитов меди с 50 до 25 нм (табл. 1).

После термической обработки образцов при $T = 300^\circ\text{C}$ в составе образцов обнаружены только фазы CuO ($2\theta = 35.74^\circ, 38.96^\circ, 49.21^\circ, 61.80^\circ, 66.20^\circ$) и ZnO ($2\theta = 31.80^\circ, 34.45^\circ, 47.60^\circ, 57.10^\circ, 63.15^\circ, 67.82^\circ, 69.00^\circ$) (см. рисунок, *ж–м*), таким образом, при температурной обработке на воздухе Cu_2O окисляется до CuO. Однако температуры прокаливания при 300°C недостаточно для формирования кристаллической структуры Al_2O_3 , в работе авторов было показано, что для превращения бемита в Al_2O_3 необходима температура 350°C и выше [13].

В процессе механохимического синтеза протекает ряд физико-химических процессов, таких как измельчение, нагрев, образование дефектов кристаллической структуры и др. [14]. Смесь оксидов CuO и ZnO характеризуется удельной поверхностью, равной $4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, и размером частиц 1567 нм. После механохимической активации удельная поверхность смеси оксидов CuO и ZnO составила $8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ при размере частиц 737 нм (табл. 1). Введение в состав шихты перед синтезом щавелевой кислоты приводит к тому, что в процессе механохимической обработки щавелевая кислота образует на поверхности крупных частиц оксидов меди и цинка оксалаты, которые внедряются в структуру оксидов, что приводит к ее разрыхлению. Это способствует разрушению крупных частиц окси-

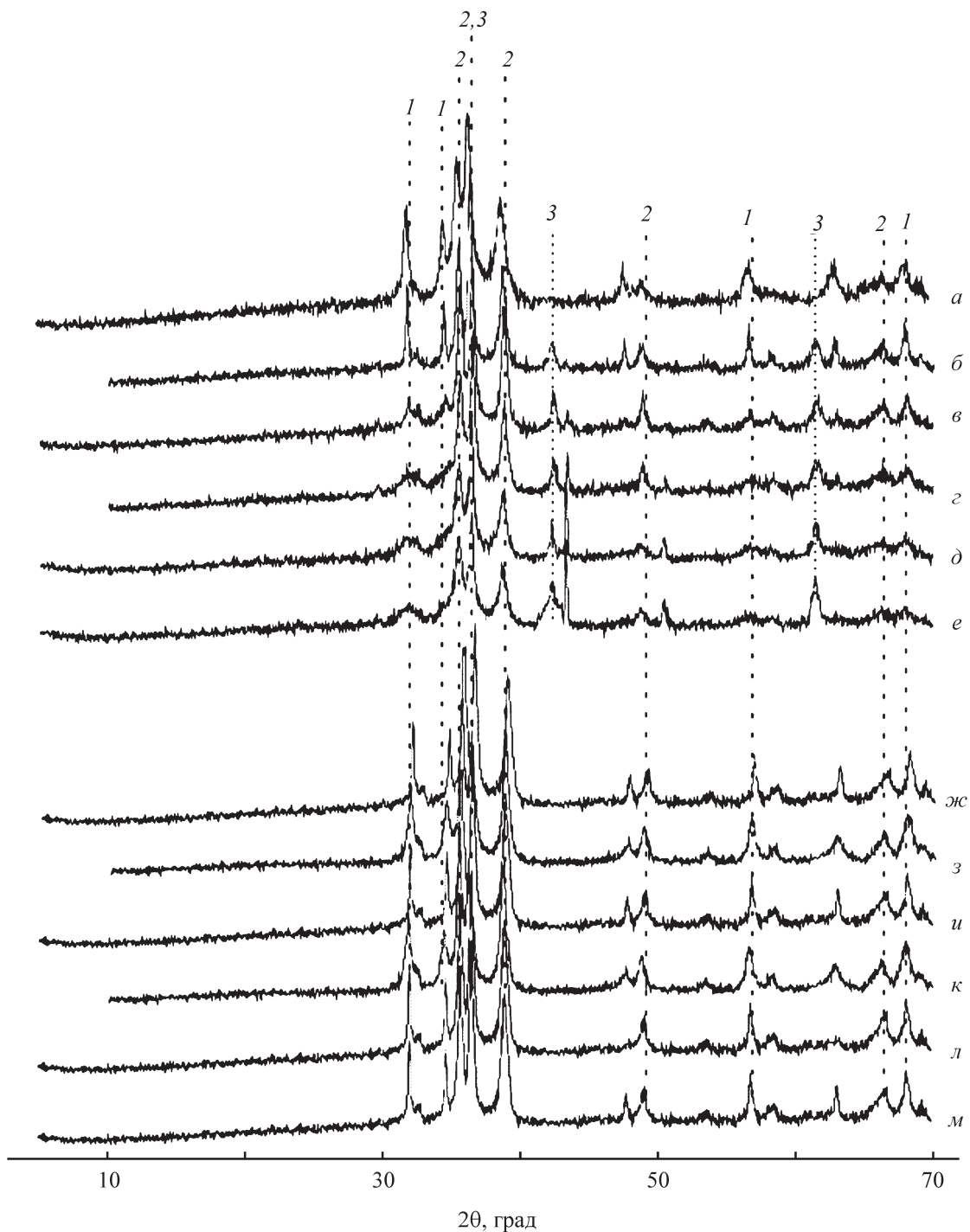
Таблица 1

Текстурные характеристики Cu-Zn-Al катализаторов паровой конверсии СО

Соотношение $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/(\text{CuO} + \text{ZnO})$, моль	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Размер пор, нм	Объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Размер частиц, нм	S_{Cu} , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	d_{Cu} , нм
0/1*	4	12.9	0.01	1567	1	295
0/1	8	14.6	0.03	737	2	151
1/5	48	13.3	0.13	124	6	50
1/2.25	53	12.8	0.22	112	6	50
1/1.67	69	12.7	0.30	86	9	33
1/1.25	82	9.1	0.33	73	11	27
1/1	106	8.8	0.35	56	12	25

Примечание. Катализаторы получены методом механохимической обработки смеси оксидов металлов в присутствии щавелевой кислоты.

* Смесь оксидов без механохимической обработки.



Данные рентгенофазового анализа Cu-Zn-Al катализаторов паровой конверсии CO, полученных методом механохимической обработки смеси оксидов металлов в присутствии щавелевой кислоты.

1 — ZnO, 2 — CuO, 3 — Cu₂O.

До термической обработки мольное соотношение H₂C₂O₄/(CuO + ZnO): а — 0/1, б — 1/5, в — 1/2.25, г — 1/1.67, д — 1/1.25, е — 1/1; после термической обработки мольное соотношение H₂C₂O₄/(CuO + ZnO): жс — 0/1, з — 1/5, и — 1/2.25, к — 1/1.67, л — 1/1.25, м — 1/1.

дов меди и цинка при механохимической активации. Далее оксалаты разлагаются до оксидов, и процессы образование поверхностных оксалатов—разрушение частиц оксидов—образование оксидов повторяются

многokратно, что способствует диспергированию оксидов металлов (табл. 1). Размеры кристаллитов меди в восстановленных катализаторах в условиях добавки щавелевой кислоты в соотношении H₂C₂O₄/

Таблица 2
Каталитические свойства Cu-Zn-Al катализаторов паровой конверсии CO

Соотношение $H_2C_2O_4/(CuO + ZnO)$, моль	Константа скорости прямой реакции k_{\rightarrow} , c^{-1}	Конверсия CO, %	Производительность по CO, $cm^3 \cdot g^{-1} \cdot c^{-1}$
0/1	2.3	61.6	1.0
1/5	3.0	82.6	1.8
1/2.25	3.4	83.9	2.0
1/1.67	4.7	89.1	2.7
1/1.25	5.2	89.6	3.1
1/1	6.0	92.6	3.12

Примечание. Катализаторы получены методом механохимической обработки смеси оксидов металлов в присутствии щавелевой кислоты.

Условия проведения процесса паровой конверсии CO: температура реактора $T = 180^\circ C$, газ — CO 10 об% в N_2 , соотношение водяной пар/сухой газ = 0.7/1, $W = 5000$ ч⁻¹.

(CuO + ZnO) = 1/1 уменьшаются с 151 до 25 нм. Диспергирование ZnO при взаимодействии со щавелевой кислотой в процессе механохимического синтеза происходит более интенсивно по сравнению с CuO — площадь поверхности металлической меди (табл. 1) увеличивается с 2 до 12 м²·г⁻¹ [при мольном соотношении $H_2C_2O_4/(CuO + ZnO) = 1/1$], а удельная поверхность образцов катализаторов увеличивается с 8 до 106 м²·г⁻¹ за счет роста удельной поверхности ZnO (табл. 1). Аналогичное увеличение удельной поверхности ZnO наблюдалось при механическом растирании ZnO с $(NH_4)_2CO_3$ в соотношении (1–5):1 по массе и последующей термообработке образующегося продукта [15].

Увеличение удельной поверхности каталитических систем и площади поверхности металлической меди приводят к значительному росту скорости прямой реакции и конверсии CO (табл. 2). Так, на образце с мольным соотношением $H_2C_2O_4/(CuO + ZnO) = 1/1$ (табл. 2) при температуре реакции 180°C наблюдается увеличение конверсии CO до 92.6%, что ниже значения равновесной конверсии CO (99.95%).

Выводы

Введение щавелевой кислоты в смесь оксидов металлов для последующего проведения механохимического синтеза приводит к диспергированию оксидов меди и цинка с соответствующим увеличением удельной поверхности продукта и площади активного компонента — металлической меди, максимальные значения которых достигаются при соотношении $H_2C_2O_4/(CuO + ZnO) = 1/1$, что соответствует стехиометрии образования оксалатов меди и цинка. Это позволяет повысить каталитические свойства полу-

ченного продукта, увеличить производительность катализатора по CO в реакции паровой конверсии в 3 раза по сравнению с производительностью продукта, полученного в отсутствие щавелевой кислоты.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Галанов Сергей Иванович, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0652-4350>

Сидорова Ольга Ивановна, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1493-3982>

Магаев Олег Валерьевич, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-1575-0431>

Савенко Дарья Юрьевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6333-441X>

Список литературы

- [1] Баронская Н. А., Минюкова Н. А., Хасин А. А., Юрьева Т. М., Пармон В. Н. Повышение эффективности процесса паровой конверсии монооксида углерода: катализаторы и варианты организации катализаторного слоя // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 11. С. 1112–1133. <https://www.elibrary.ru/mvwyuf> [Baronskaya N. A., Minyukova T. P., Khassin A. A., Yurieva T. M., Parmon V. N. Enhancement of water-gas reaction efficiency: Catalysts and the catalyst bed arrangement // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. N 11. P. 1027–1046. <https://doi.org/10.1134/S1023193517010049>].
- [2] Иванова Т. В., Ильин А. А., Румянцев Р. Н., Курникова А. А., Ильин А. П. Образование примесей в син-

- тез-газе на стадии конверсии монооксида углерода в водород в производстве аммиака // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 5. С. 50–56.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216405.6391>
- [3] *Афанасьев С. В., Гартман В. Л.* Каталитическая конверсия оксида углерода первой и второй ступени // Neftegaz.RU: сетевой журн. 2021. № 7. URL: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/688969-kataliticheskaya-konversiya-okside-ugleroda-pervoy-i-vtoroy-stupeni/>
- [4] *Минюкова Т. П., Хасин А. А., Хасин А. В., Юрьева Т. М.* Закономерности формирования эффективных медьсодержащих катализаторов синтеза метанола // Кинетика и катализа. 2020. Т. 61. № 6. С. 855–863.
<https://doi.org/10.31857/S045388112006009X>
 [Minyukova T. P., Khassin A. A., Khasin A. V., Yurieva T. M. Formation of effective copper-based catalysts of methanol synthesis // Kinet. Catal. 2020. V. 61. N 6. P. 886–893.
<https://doi.org/10.1134/S0023158420060087>]
- [5] *Ванчурич В. И., Павлов Ю. Л., Петров А. Ю., Марачук Л. И., Караченко О. И., Дульнев А. В., Рудник Л. Д.* Направленный синтез медного катализатора с наноструктурированным активным компонентом // Катализ в пром-сти. 2016. № 2. С. 41–47.
<https://doi.org/10.18412/1816-0387-2016-2-41-47>
- [6] Пат. РФ 2157279 (опубл. 2000). Способ получения катализатора конверсии оксида углерода водяным паром.
- [7] *Морозова О. С., Фирсова А. А., Тюленина Ю. П., Воробьева Г. А., Леонов А. В.* Механохимический синтез — альтернативный эффективный метод приготовления композитных катализаторов // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 5 С. 741–748.
<https://doi.org/10.31857/S0453881120050081>
 [Morozova O. S., Firsova A. A., Tyulenin Y. P., Vorobieva G. A., Leonov A. V. Mechanochemical synthesis as an alternative effective technique for the preparation of the composite catalysts // Kinet. Catal. 2020. V. 61. N 5. P. 824–831.
<https://doi.org/10.1134/S0023158420050067>]
- [8] *Смирнов Д. В., Прозоров Д. А., Румянцев Р. Н., Афинеевский А. В., Никитин К. А., Меледин А. Ю., Курникова А. А.* Формирование структуры CuO/ZnO/γ-Al₂O₃ катализатора процесса синтеза метанола при механохимическом синтезе // Стекло и керамика. 2022. Т. 95. № 1. С. 51–58.
<https://doi.org/10.14489/glc.2022.01.pp.051-058>
 [Smirnov D. V., Prozorov D. A., Rumyantsev R. N., Afineevskii A. V., Nikitin K. A., Meledin A. Yu., Kournikova A. A. Structuring of methanol synthesis catalyst CuO/ZnO/γ-Al₂O₃ during mechanochemical synthesis // Glass Ceram. 2022. V. 79. P. 37–41.
<https://doi.org/10.1007/s10717-022-00449-6>]
- [9] *Волнина Э. А., Кипнис М. А.* Современные взгляды на механизм синтеза метанола на Cu-содержащих катализаторах // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 1. С. 107–118.
<https://doi.org/10.31857/S045388112001013X>
 [Volnina E. A., Kipnis M. A. Modern view of mechanism of methanol synthesis on Cu-containing catalysts // Kinet. Catal. 2020. V. 61. N 1. P. 119–129.
<https://doi.org/10.1134/S0023158420010115>]
- [10] *Bahmani M., Farahani B. V., Sahebdehfar S.* Preparation of high-performance nano-sized Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalyst via aluminum hydrous oxide sol // Appl. Catal. A: General. 2016. V. 520. P. 178–187.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.018>
- [11] *Karelovic A., Ruiz P.* The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO catalysts // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 869–881.
<https://doi.org/10.1039/c4cy00848k>
- [12] *Плясова Л. М., Ларина Т. В., Кривенцов В. В., Зайковский В. И., Докучиц Е. В., Минюкова Т. П.* Влияние соотношения Cr/Fe на структурные особенности Fe-Cr-Cu-содержащих оксидных катализаторов // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 4. С. 499–506.
<https://doi.org/10.7868/S0453881115030168>
 [Plyasova L. M., Larina T. V., Kriventsov V. V., Zaikovskii V. I., Dokuchits E. V., Minyukova T. P. Effect of the Cr/Fe ration on the structure of Fe-Cr-Cu-containing oxide catalysts // Kinet. Catal. 2015. V. 56. N 4. P. 493–500.
<https://doi.org/10.1134/S0023158415030167>]
- [13] *Зотов Р. А., Глазырин А. А., Данилевич В. В., Харина И. В., Зюзин Д. А., Володин А. М., Исупова Л. А.* Влияние температуры прокаливания гранул байеритсодержащего гидроксида алюминия на емкость по парам воды и кислотно-основные свойства оксида алюминия // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 5. С. 599–606.
<https://www.elibrary.ru/pbwdwl>
 [Zotov R. A., Glazyrin A. A., Danilevich V. V., Kharina I. V., Zyuzin D. A., Volodin A. M., Isupova L. A. Influence of the temperature of calcination of bayerite-containing aluminum hydroxide pellets on the water vapor adsorption capacity and acid-base properties of alumina // Kinet. Catal. 2012. V. 53. N 5. P. 570–576.
<https://doi.org/10.1134/S0023158412050187>]
- [14] *Комаров Ю. М., Смирнов Н. Н., Ильин А. П.* Термодинамические параметры механохимического синтеза медьсодержащих катализаторов // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 7. С. 48–51.
<https://www.elibrary.ru/oggvpr>
- [15] Пат. РФ 2247074 (опубл. 2005). Способ увеличения удельной поверхности порошкового оксида цинка.