

РЕНИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В НЕФТЕХИМИИ И ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

М.А. Ряшенцева*

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Рассмотрено историческое развитие исследований каталитических свойств нанесенных ренийсодержащих катализаторов для промышленных процессов нефтепереработки и нефтехимии: риформинга углеводородов, бензиновых фракций и диспропорционирования олефинов – метатезиса и перспективы дальнейшего применения ренийсодержащих катализаторов, в том числе в органических реакциях.

Вскоре после открытия рения в 1925 г. появились патентные данные, из которых следовало, что рений возможно применять в качестве катализатора в разнообразных химических реакциях. Рений относится к редким металлам и считается рассеянным. В природе он встречается в основном в виде примесей в молибденитах. Рений – металл высоких технологий. Его используют в производстве суперсплавов для космической, ракетной, авиационной техники, в электронике и электротехнике. Применение рения в этих областях дает существенный эффект. Однако потребности в рении для таких изделий весьма незначительны. Более крупные потребители рения появились в 1969 г., когда нефтеперерабатывающая промышленность начала использовать рений в сочетании с платиной в качестве катализатора процесса риформинга – рениформинга [1–3].

В 1992 г. [4] было обнаружено, что вулкан Кудрявый на о. Итуруп (Курильские острова) проявляет мощную высокотемпературную газовую деятельность. Максимальные температуры газов, измеренные в 1991 г., достигали 910°C. На вершине вулкана Кудрявый в местах выхода вулканического газа был найден новый минерал – рениит – сульфид рения [5]. Внешне он напоминает обычный молибденит, содержание рения в нем достигает ~ 80%. Новый минерал рения образуется на «горячих» полях, на которых выходящие вулканические газы имеют температуру выше 600°C. В 2000 г. на

вулкане Кудрявый российские геологи из Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов Министерства природных ресурсов и РАН [6] начали эксперимент по созданию уникальной установки. С ее помощью собранный с горячего фумарольного поля газ направляется в аппарат, заполненный 100 кг цеолита. После соответствующей обработки из цеолита выделяют рений. Если эксперимент удастся, то вулканическое месторождение позволит полностью обеспечить потребность российской промышленности в рении.

Следует отметить, что значительный вклад в развитие каталитической химии рения внесли российские ученые. В монографии [1] подробно приведена соответствующая научная литература до 1984 г., включающая большое количество патентных данных. Уникальные свойства ренийсодержащих катализаторов приведены также в обзорах [3, 7, 8].

Известно, что большое практическое значение имеют катализаторы, содержащие металл, нанесенный на различные носители – оксиды алюминия, кремния, цеолиты и др. При создании активной поверхности важно использовать такой металл, который не подвергается рекристаллизации в процессе катализа. С этой точки зрения рений представляет большой интерес, так как он обладает высокой температурой плавления (т. пл. 3170°C) и значительной плотностью. Высокая растворимость перрената аммония, гептаоксида рения и

пентакарбонила рения в воде делает рений весьма подходящим для приготовления катализаторов методом пропитки. Уникальность свойств ренийсодержащих катализаторов позволяет применять их в разнообразных химических процессах [8, 9].

1. Ренийсодержащие катализаторы в процессе риформинга

Известно, что процессы нефтепереработки базируются на таких реакциях, как дегидрирование, гидрирование, дегидратация, изомеризация и др. В начале 60-х годов XX в. в СССР впервые были разработаны биметаллические – 1.0% Pd, 1.0% Re/ γ -Al₂O₃ активные катализаторы в реакции изомеризации *n*-пентана и *n*-гексана ($T = 470^\circ\text{C}$, $P = 2 \text{ МПа}$, $V = 1.0 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{HC} = 5$) [10, 11]. Введение рения в алюмопалладиевый катализатор приводит к повышению его селективности и стабильности. Биметаллический ренийсодержащий катализатор обладал по сравнению с палладиевым катализатором также большей дегидрирующей и дегидроизомеризирующей активностью в превращении циклогексана, метилциклопентана и метилциклогексана ($T = 480^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ МПа}$, $V = 1.0 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{HC} = 5$). Наибольшей активностью и стабильностью обладал биметаллический катализатор, обработанный сероводородом, в условиях риформирования ($T = 480^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ МПа}$, $V = 1.0 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{HC} = 5$) бакинского бензина Б-70 и бензиновых фракций $71\text{--}102^\circ\text{C}$ и $86\text{--}119^\circ\text{C}$ [11]. В последнем случае содержание бензола возрастает в 4 раза и толуола – в 5 раз. Ароматические углеводороды в основном образуются за счет дегидроароматизации алкилциклопентанов. Стабильность катализатора в псевдоожигенном слое в 4 раза выше, чем в стационарном [12]. После 100 ч активность катализатора снижается, содержание ароматических углеводородов уменьшается с 42 до 36%. После регенерации катализатор полностью восстанавливает первоначальную высокую активность

Таким образом, введение рения в алюмопалладиевый катализатор приводит

к усилению его дегидрирующих, изомеризирующих, дегидроизомеризирующих функций и увеличивает его стабильность [13].

Позднее в США был выдан патент [14] на биметаллический катализатор, в котором палладий был заменен на платину, и в условиях, близких к таковым для алюмопалладийрениевого катализатора (см. выше), была показана высокая ароматизирующая активность в превращении циклогексана и облагораживания бензиновой фракции. С мая 1968 г. начал работать первый завод на катализаторе R-16, содержащем 0.3% Pt и 0.3% Re на оксиде алюминия. В условиях риформирования бензиновой фракции $102\text{--}194^\circ\text{C}$ ($T = 450^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1.05 \text{ МПа}$, $V = 2.0 \text{ ч}^{-1}$ и $\text{H}_2:\text{HC} = 5$) выход риформата составлял 80.4%, содержание ароматических углеводородов повышалось с 6.2 до 66.5 об.% после 2-х месяцев работы катализатора, и полученный риформат имел октановое число (о.ч.) 100 без ТЭС. За рубежом впервые биметаллические платинорениевые катализаторы, такие как R-16, R-19, R-20, R-22, E-500, E-501, были внедрены в промышленность американскими фирмами: *Universal Oil Products*, *Chevron Research Co*, *Engelhard Minerals and Chemical Co* и др. Процесс был назван «рениформинг».

Биметаллические платиноренийсодержащие катализаторы имеют большие преимущества по сравнению с алюмоплатиновыми катализаторами процесса платформинга: получение риформатов с высоким октановым числом (100 и более); увеличение производительности (на 15% и более) вследствие больших объемных скоростей подачи сырья; увеличение выхода водорода и риформата (до 88–90%); высокие выходы ароматических углеводородов (95–98%); минимальный гидрокрекинг алканов и нафтенов; увеличение продолжительности пробега катализатора (до 9 месяцев и более); уменьшение расхода платины; применение более низкого давления (до 0.7 МПа), приводящего к усилению реакции дегидроциклизации; понижение мольного отношения циркулирующего водорода в

сырье ($\text{H}_2:\text{HC}$); легкость регенерации катализатора; высокая термическая стабильность; высокая чистота водорода и селективность катализатора; большой срок службы (12–16 лет и более с регенерацией); цена на рений ниже по сравнению с ценой на платину. На биметаллических Pt,Re-содержащих катализаторах при давлении 1.4 МПа работало 9 заводов: в США – 4, в Канаде – 2, в Европе – 1 и в Японии – 2 [1].

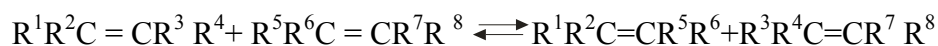
В СССР коллективом авторов: Г.Н. Маслянский, Б.Б. Жарков, Г.М. Клименко (НПО «Леннефтехим») для процесса риформинга разработаны отечественные катализаторы серии КР [15]. Первая промышленная партия катализатора КР-104 была изготовлена в 1976 г., а позднее был также внедрен КР-108, КР-110, с применением модифицированного носителя. По данным 1990 г. были также

разработаны катализаторы РБ-I и РБ-II. Срок службы катализаторов с регенерациями составлял 7 лет, и они не уступали по своим каталитическим свойствам лучшим мировым образцам. В СССР в 1990 г. на полиметаллических катализаторах марки КР работало 44 завода и 99 установок.

По данным США в 1997 г. на долю Pt,Re-содержащих катализаторов приходилось более 30% от общего количества используемых в мире катализаторов риформинга [16].

2. Ренийсодержащие катализаторы в процессе метатезиса

Алюморенийоксидные катализаторы проявили высокую активность в реакции диспропорционирования олефинов. Эта реакция, открытая в 1964 г. [17], позволяет селективно превращать одни алкены в другие большей и меньшей молекулярной массы.



Лучшими катализаторами диспропорционирования олефинов являются соединения переходных металлов – вольфрама, молибдена и рения. Наиболее детально изучено диспропорционирование пропилена. Большой спрос в 50-ые годы XX в. на этилен позволил очень быстро внедрить этот процесс в нефтехимию. Уже в 1955 г. в Канаде была пущена первая промышленная установка процесса «Триолефин» – диспропорционирования пропилена с целью получения этилена и *n*-бутенов высокой степени чистоты [17]. Конверсия пропилена составляла 43%, а селективность по этилену и бутену – 93–99%.

Для реакции диспропорционирования олефинов можно выделить три типа катализаторов: низкотемпературный – $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ (25°C), высокотемпературный – WO_3/SiO_2 (425°C) и работающий при средних температурах – CoO , $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (165°C). Типичные ренийсодержащие катализаторы первого поколения содержат 14–20% окиси рения. На 14%-ном $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 25°C степень превращения бутена-1 составляла 38%, а селективность по образованию *n*-гексена – 96.5% [18].

Развитие процесса диспропорционирования олефинов за рубежом исследовано в [19]. Во Франции реализован процесс получения ценного эластомера – полинорборнена – в присутствии катализатора на основе рения. Полинорборнен, как альтернатива полимерам 1,3-циклопентадиена и этилидена, ценится за возможность получения маслonaполненных и мягких каучуков на его основе. Большим достижением в технологии метатезиса является новый процесс «FEASI» получения несопряженных диенов из любых олефинов, кроме содержащих ароматические группы и сопряженные двойные связи. С 1987 г. работает установка на катализаторе оксиде рения на Al_2O_3 в жидкой фазе ($T = 5\text{--}20^\circ\text{C}$, $P = 0.1\text{--}0.2$ МПа) мощностью 3 тыс.т/год в г. Бере. Катализатор производят на заводе в г. Генте. Из этилена и 1,5-циклооктадиена получают 1,5-гексадиен; из этилена и циклооктена – 1,9-декадиен. Эти продукты применяются в качестве промежуточных соединений в синтезе ароматических веществ, агрохимических и фармацевтических продуктов, а также в

производстве специальных полимеров.

За рубежом расширяется промышленное внедрение процесса метатезиса циклических олефинов и диенов с целью получения ценных и малодоступных продуктов из дешевого сырья. Публикации по этому направлению появились в Китае и Японии. В России, Голландии и других странах продолжается изучение свойств активных и селективных катализаторов – оксидов рения на различных носителях с добавками: $\text{Sn}(\text{Me})_4$, B_2O_3 , MgO , WO_3 , V_2O_5 и др. в реакциях метатезиса олефинов и непредельных функциональных соединений [8, 19].

3. Гидрирующие свойства рений-содержащих катализаторов

Значительной активностью обладают ренийсодержащие катализаторы в гидрировании фракций промышленных смесей синтетических жирных кислот и гидроформилирования пропилена (альдегиды, кетоны, эфиры жирных кислот) под давлением водорода 25–30 МПа. На алюморенийсульфидном катализаторе, содержащем 1.5% Re, степень превращения фракции C_{10} – C_{14} -синтетических жирных кислот после 750 ч работы катализатора составляет 86%. Снижение гидрирующей активности до той же величины на оксидном промышленном катализаторе ВН-104 происходит уже после 60 ч работы [20]. Повышение концентрации рения до 5–8 % приводит к повышению его активности и стабильности. Близкие значения степени гидрирования (88%) получены на катализаторе после 2500 ч работы. Помимо повышенной стабильности, алюморенийсульфидные катализаторы обладают и большей производительностью, чем оксидные катализаторы. Специфичность действия рения в гидрировании кислот по сравнению, например, с действием металлов платиновой группы, по-видимому, связана с повышенной кислотностью ренийсульфидных катализаторов, обусловленной способом их приготовления [1].

В реакции гидрирования продуктов

гидроформилирования пропилена на сульфидных катализаторах 7% Re/ γ - Al_2O_3 и 5% Ni, 1% Re/ γ - Al_2O_3 при 160–180°C ($P=30$ МПа, $V=4\text{--}5$ ч⁻¹) степень превращения масляного альдегида в бутиловый спирт равна 99–100 и 95% соответственно [21]. В гидрировании бутилового эфира синтетических жирных кислот фракции C_7 – C_8 катализатор 2% Re, 7% РЗЭ, 91% γ - Al_2O_3 , обладает более высокой активностью и стабильностью. Его производительность равна 306 – 427 г/л г по сравнению с производительностью промышленного оксидного катализатора ГИПХ-105 210 – 259 г/л г [22].

Перспективными в качестве катализаторов гидрирования могут быть соединения рения с серой [1, 8, 13]. Гептасульфид рения, в отличие от сульфидов платины и палладия, восстанавливает пиридиновое кольцо в пиридинах, пиколинах и лутидинах ($T = 200^\circ\text{C}$, $P = 12\text{--}14$ МПа, время – 4–5 ч и 10% Re_2S_7 от массы исходного продукта). В присутствии C_2 – C_4 -алифатических спиртов наряду с гидрированием протекает реакция N-алкилирования образующихся продуктов гидрирования. Выход продуктов гидрирования и N-алкилирования составляет 98 – 100% [23]. Наличие на поверхности кислотных центров может приводить к образованию ионов пиридиния, которые легче, чем сам пиридин, подвергаются гидрированию. Было показано, что бензол в выбранных условиях катализа не гидрируется [24].

Обнаруженная специфическая способность Re_2S_7 восстанавливать пиридиновый цикл без затрагивания бензольного кольца была распространена на восстановление более сложных N-содержащих гетероциклических соединений [25]. В обзоре [7] обобщены результаты работ, проведенных в 1970 – 90-е годы, в которых показано, что гептасульфид рения является катализатором селективного гидрирования арилзамещенных пиридинов, изохинолинов, индено[2,1-с-пиридинов], бензо- и дибензоиндолизинов, а также

дигидросилаантраценов. Наряду с гидрированием, в присутствии спиртов на Re_2S_7 протекает одновременно и N-алкилирование.

В молекулах многих алкалоидов (наркотин, эметин, сальсолин, тилофорин и др.) содержится полностью или частично гидрированный пиридиновый цикл. Были найдены условия для восстановления более сложных конденсированных ароматических соединений, таких как бензо- и дибензоиндолизин, бромзамещенные алкилиндолизины, индолдизохинолины, инденохинолины и др. Получены соответствующие продукты гидрирования фрагментов, содержащих азот, которые в ряде случаев обладают физиологической активностью [26]. Это направление получения гетероциклических соединений с использованием сульфидных рениевых катализаторов может представить интерес для развития так называемой малой химии.

4. Металлуглеродные катализаторы в процессах превращения низших алифатических спиртов

4.1. Рениевые моно- и биметаллические сибунитные катализаторы

В 1990-е годы в нашей стране [27, 28] был разработан принципиально новый подход для целенаправленного приготовления углеродных носителей и получения пористых материалов для катализаторов с заданной пористой структурой и физико-химическим составом поверхности. Суть этого подхода состоит в следующем: технический углерод формируют в гранулы определенного размера и на поверхность частиц технического углерода наносят слой пиролитического углерода.

Образующийся пористый углерод – углеродный композит – в исходном виде или после активации и дополнительной модификации поверхности может быть использован для приготовления катализаторов. Полученные таким образом углеродные материалы по своей структуре принципиально отличаются от известных углеродных сорбентов и являются новым классом пористых углеродных мате-

риалов, с общим названием «сибунит».

Как было показано ранее, катализатор 30% Re на активированном угле обладал высокой дегидрирующей активностью в превращении изопропилового спирта в ацетон [29]. Впервые в качестве носителя для рениевых катализаторов в дегидрогенизации изопропилового спирта был использован гранулированный (2–3 мм) сибунит с насыпной массой $0.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, удельной поверхностью по азоту $680 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, удельной поверхностью по фенолу $230 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [30].

Среди нанесенных на сибунит монометаллических 1%-ных Re-, Cu-, Ni- и Pd-катализаторов наибольшей активностью в дегидрогенизации изопропилового спирта обладает рениевый образец (табл. 1). При 250°C и $\nu = 1.1 \text{ ч}^{-1}$ выход ацетона (26.5%) на катализаторе 1% Re/C близок к выходу, полученному при использовании образца, содержащего 30% рения (195°C , $\nu = 0.2 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$) [29].

На нанесенных на сибунит биметаллических катализаторах, содержащих по 1% Re и Cu, Re и Ni или Re и Pd, конверсия изопропилового спирта в ацетон значительно увеличивается по сравнению с конверсией, достигнутой при использовании монометаллических образцов Cu/C, Ni/C и Pd/C. Так, после введения рения в палладийсодержащий катализатор активность последнего возрастает в 35 раз и почти вдвое увеличивается его стабильность. Первоначальная высокая активность биметаллических катализаторов практически не снижается после 6–9 часов их работы при сохранении высокой селективности (77 – 90%).

Высокая активность нанесенных на сибунит биметаллических катализаторов по сравнению с активностью монометаллических, возможно, связана с тем, что в присутствии рения возрастает полнота степени восстановления металла (Cu, Ni, Pd). Активность биметаллических катализаторов, содержащих 1% металла, в дегидрогенизации спирта повышается от Re,Cu/C в ряду Re,Ni/C и Re,Pd/C. Наибольший эффект от введения рения наблюдается для Pd/C-катализатора (табл. 1).

Таблица 1. Дегидрирование изопропилового спирта на моно- и биметаллических ренийсодержащих, нанесенных на сибунит катализаторах ($v = 1.1 \text{ час}^{-1}$ в токе водорода).

Катализатор	Условия опыта		Выход катализатора (%)	Степень превращения пропанол, %		Селективность в ацетоне, %
	T, °C	время, час.		общая	ацетон	
1%Re / Sib	200	1	91.4	34.2	26.5	77.0
	250	2	86.2	66.6	54.7	82.0
1% Re, 1% Cu / Sib	200	1	92.5	27.7	21.0	75.8
	250	2	85.6	61.7	49.0	79.4
1% Cu / Sib	200	1	94.3	20.5	15.3	74.6
	250	2	89.7	52.5	43.7	83.2
1% Re, 1% Ni / Sib	200	1	89.7	61.5	53.0	86.0
	250	2	80.5	79.7	64.0	80.3
1% Ni / Sib	200	1	96.6	15.1	12.1	80.1
	250	2	89.1	43.1	33.3	77.3
1% Re, 1%Pd / Sib	200	1	93.7	76.1	55.5	82.7
	250	2	81.6	93.0	77.2	83.0
1% Pd / Sib	200	1	100.0	1.6	1.6	100.0
	250	2	100.0	21.5	21.5	100.0

Рентгенофазовым анализом в биметаллическом катализаторе состава 2% Re, 2% Ni/C не было обнаружено кристаллической фазы рения. Можно предположить, что рений находится в высокодисперсном состоянии.

4.2. Дегидрирование метанола на низкопроцентных медь- и медь-ренийсибунитных катализаторах

Каталитическим дегидрированием метанола возможно получать метилформиат (МФ) – исходное соединение для синтеза муравьиной и уксусной кислоты, формамида, диметилформамида и др.

В реакции разложения метанола при 200 - 400°C изучена активность и селективность моно- и биметаллических катализаторов, содержащих медь и рений на сибуните [31]. В присутствии углеродного носителя – сибунита в температурном диапазоне 150–400°C разложение спирта не происходит. При температуре выше 400°C наблюдалось образование небольшого количества газообразных продуктов, содержащих CO и H₂ в мольном соотношении 1 : 2, что связано с термическим разложением метанола. Степень превращения метанола

в МФ на монометаллических медь- и ренийсодержащих сибунитных катализаторах при повышении температуры от 200 до 250°C возрастает, а дальнейшее повышение температуры до 300°C приводит к снижению их дегидрирующей активности. Увеличение содержания рения от 1 до 2% приводит к повышению селективности в образовании МФ при 250°C и $v = 7.5 \text{ ч}^{-1}$ от 33.3 до 42.9%. Аналогичное увеличение содержания меди в монометаллическом образце повышает селективность от 46.5 до 59.1%. Показано, что при разложении МФ на образцах 1% Cu/Sib и 1% Re/Sib при 200°C на медьсодержащем образце образуется в 3 раза больше метанола, чем на ренийсодержащем. На катализаторе 1% Re/Sib отношение CO:H₂ равно 1, на медьсибунитном катализаторе оно составляет 2.

С целью выявления промотирующего действия рения в медьсибунитных катализаторах было изучено влияние добавок рения (мас.%): 0.25, 0.5, 1.0 и 2.0 (табл. 2) на их дегидрирующую активность в превращении метанола. Установлено, что биметаллические образцы Cu,Re/сибунит, содержащие по 1 или 2% металлов,

обладают практически близкими дегидрирующими свойствами при $T = 200$ и 250°C и $v = 7.5 \text{ ч}^{-1}$. Из результатов исследования следует, что на низкопроцентных (2 и 4% Cu) медьсибунитных образцах из метанола образуется МФ. При увеличении температуры реакции от 200 до 300°C их дегидрирующая активность изменяется незначительно. Введение 0.25, 0.5 и 1% рения в образец состава 4% Cu/сибунит приводит при $T = 300^{\circ}\text{C}$ к повышению в ~3 раза общей конверсии метанола, при этом селективность возрастает незначительно. Наилучшими дегидрирующими свойствами обладает образец 4% Cu, 0.25% Re/сибунит при $T = 300^{\circ}\text{C}$ и $V = 7.5 \text{ ч}^{-1}$, степень конверсии и селективность на нем выше соответственно в 2.8 и 1.4 раза, чем на катализаторе того же

состава без добавки рения. Следовательно, на последнем спекание меди при высоких температурах протекает интенсивнее. Эти два образца при $T = 250^{\circ}\text{C}$ и $V = 3.0 \text{ ч}^{-1}$ были исследованы на стабильность в течение 24 ч непрерывной работы. На катализаторе 4% Cu/сибунит общая конверсия метанола через 1 ч составляла ~11%, а через 24 ч снизилась до 8%, при этом селективность по МФ уменьшилась незначительно – с 55 до 49%. На образце 4% Cu, 0.25% Re/сибунит общая конверсия метанола была в 2 раза выше и находилась в течение 24 ч на уровне ~23%. При этом селективность по МФ также не снижалась и составляла ~41%. Следовательно, добавка 0.25% Re в катализатор 4% Cu/сибунит обеспечивает повышение как его активности, так и стабильности.

Таблица 2. Влияние содержания рения на превращение метанола в метилформиат на нанесенных на сибунит медьсодержащих катализаторах ($p=0.1 \text{ МПа}$, $v = 7.5 \text{ ч}^{-1}$).

Катализатор	T, ° C	Содержание Re (мас. %)				
		0	0.25	0.5	1.0	2.0
2% Cu/Sib		Общая конверсия метанола, %				
	200	1.6	1.5	1.4	1.3	1.1
	250	4.3	4.1	3.7	3.5	3.4
	300	5.9	6.2	6.4	6.9	7.1
		Селективность метанола в метилформиат, %				
	200	69.0	66.4	62.5	60.0	59.2
	250	59.1	52.5	49.9	42.4	35.1
	300	42.1	36.0	28.4	17.1	12.5
	4% Cu/Sib		Общая конверсия метанола, %			
200		1.3	1.5	2.7	2.3	-
250		2.2	5.8	5.2	4.7	-
300		3.1	8.7	8.4	8.6	-
		Селективность метанола в метилформиат, %				
200		65.8	63.5	62.3	53.5	-
250		55.6	52.6	52.5	44.3	-
300		20.0	28.2	25.5	20.8	-

Рений, как металл со сравнительно высокой температурой плавления, не подвергается рекристаллизации в процессе катализа и поэтому должен способствовать повышению устойчивости металл-нанесенного катализатора, в состав которого он входит. Таким образом, показано, что добавка рения улучшает дегидрирующие свойства катализатора 2% и 4% Cu/сибунит в процессе превращения

спирта, причем наибольшей дегидрирующей активностью обладает образец, содержащий 0.25% Re. На углеродном носителе, в отличие от оксидного, сильного взаимодействия металл – носитель не наблюдается, и это облегчает восстановление металла на поверхности уже при 200°C [32, 33].

5. Влияние плазмохимической обработки медьренийсибунитных

катализаторов на их дегидрирующую активность

На дегидрирующие свойства упомянутых выше медного и меднорениевых нанесенных на сибунит катализаторов в превращении изопропилового спирта в ацетон и водород в интервале температур 177–327°C было изучено влияние плазмы тлеющего разряда в кислороде [34]. Исследованные катализаторы обладают постоянной активностью после работы в условиях катализа на протяжении более 6 ч. работы. Максимальный выход ацетона достигал 80%. Известно [35–39] использование плазмы тлеющего разряда в кислороде, а также в аргоне и водороде, при обработке поверхности оксидных, цеолитных и металлических катализаторов, которое увеличивало их активность и улучшало другие параметры. Низкотемпературная плазма тлеющего разряда в кислороде содержит достаточно большие количества активных частиц (электронов, ионов, возбужденных атомов и молекул) и отличается мягкостью воздействия, при котором сохраняется структура катализатора. Модифицирующее действие плазмы связано с образованием дефектов структуры на поверхности и в приповерхностном слое, способствующее созданию новых центров, их стабилизации и изменению других свойств [40]. Дегидрирующая активность медных- и меднорениевых сибунитных катализаторов в превращении изопропилового спирта (180–320°C) зависит не только от обработки в плазме, но и от обработки водородом перед опытом, а также от числа проведенных подряд каталитических опытов с последующей завершающей обработкой в H_2 . Применялись различные режимы обработок [41]: 1 – обработка водородом; 2 – обработка водородом, серия каталитических опытов, обработка водородом; 3 – обработка в плазме и последующая обработка водородом; 4 – обработка в плазме; 5 – обработка в плазме, серия каталитических опытов, обработка водородом. Установлено, что после обработки 3 и 5 в плазме тлеющего разряда в кислороде медносибунитного катализатора выход ацетона снижается, а в

случае меднорениевых сибунитных катализаторов – растет. Многократное повышение активности достигается при сочетании плазменной обработки с проведением серии опытов и последующей обработкой в водороде – 5. Для выявления причин изменения активности изученных катализаторов от обработок снимали температурные зависимости выхода ацетона (n) (при малых степенях превращения) в координатах уравнения Аррениуса $\ln n - T^{-1}$. Экспериментальные значения энергии активации E_a (кДж/моль) и логарифм предэкспоненты $\ln(n_0)$ для образцов 2% Cu/сибунит и 2% Cu, 0.25% Re/сибунит близки: $E_a = 38.7$ кДж/моль, $\ln(n_0) = 14.1$ и $E_a = 34.9$ кДж/моль, $\ln(n_0) = 12.3$ соответственно. В табл. 3 представлены энергия активации и логарифм предэкспонента для исходных меднорениевых нанесенных на сибунит катализаторов, отличающихся содержанием рения до и после обработок: 1 – водородом и 5 – плазмой, опыт, водород. Эти значения существенно выше для образцов с более высоким содержанием рения – 0.5, 1.0 и 2.0%. На катализаторе 2% Cu, 0.25% Re/сибунит рост активности после обработки – 4 связан с увеличением $\ln(n_0)$, т.е. с увеличением числа активных центров, мало отличающихся по своей структуре от исходных центров (небольшой рост E_a). Более резкие изменения величин энергии активации и логарифма предэкспонента, полученные для катализатора 2% Cu, 0.5% Re/сибунит, обусловлены существенным изменением структуры центров (энергия активации уменьшилась в 3 раза). Число центров также значительно уменьшается, это компенсирует влияние первого фактора и в результате увеличение выхода ацетона незначительно по сравнению с выходом на катализаторе 2% Cu, 0.25% Re/сибунит [34].

Для катализатора 2% Cu, 1% Re/сибунит повышение выхода ацетона связано только с уменьшением энергии активации, поскольку $\ln(n_0)$ уменьшается. Параметры величин E_a и $\ln(n_0)$ катализатора 2% Cu, 2% Re/сибунит изменяются незначительно.

Таблица 3. Значения энергии активации E_a (кДж/моль) и логарифма предэкспонента $\ln(n_0)$ до и после обработки медноренийсибунитных катализаторов.

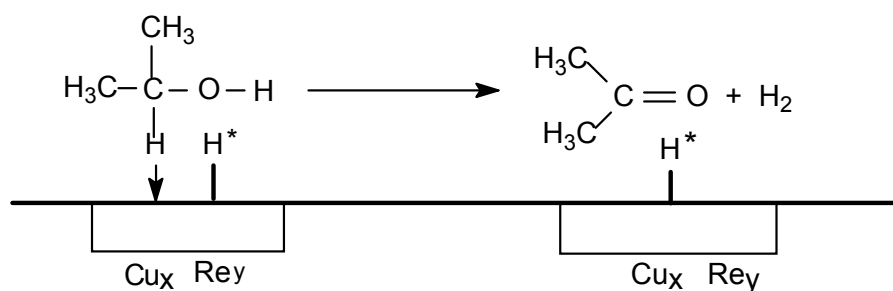
Катализаторы	Обработка: водород		Обработка: плазма, опыт, водород	
	E_a	$\ln(n_0)$	E_a	$\ln(n_0)$
2% Cu, 0.25% Re/ сибунит	34.9	12.3	40.1	14.7
2% Cu, 0.5% Re/ сибунит	48.4	16.5	13.4	9.2
2% Cu, 1% Re/ сибунит	51.7	16.3	38.1	13.4
2% Cu, 2% Re/ сибунит	57.5	17.7	46.5	16.2

Наблюдаемые различия в изменении активности нанесенных на сибунит медного и меднорениевых катализаторов при обработках в различных режимах (1–5) позволяют предположить, что меднорениевые нанесенные катализаторы представляют собой биметаллические кластеры состава Cu_xRe_y , в которых реализуются связи Cu – Re. Сложное действие плазмы, приводящее как к увеличению, так и снижению общей активности, вероятно, связано с тем, что в процессе бомбардировки поверхности металла активными частицами плазмы рвутся и образуются связи различных типов, и с участием упомянутых кластеров формируются активные центры катализатора.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что в состав активного центра катализатора входит атом водорода, поскольку самая высокая активность обеспечивается обработкой 5, включающей плазменную обработку с проведением последовательных опытов и обработку водородом. Напротив, незначительное увеличение активности

после обработки 4 в плазме и даже ее снижение возможно связано с удалением части водорода, входящего в состав активного центра.

Если допустить наличие связей Cu–Re в активных центрах, на поверхности катализатора, то роль атомов рения как в исходных, так и в образовавшихся после плазмохимической обработки структурах можно свести к следующему. Во-первых, это стабилизация структуры активных центров, как указывалось в работах [30, 42] и подтвердилось опытами, которые показали, что постоянная активность медноренийсибунитного катализатора сохраняется дольше, чем активность медносибунитного катализатора 2% Re/ сибунит. Во-вторых, совместное действие атомов Re и водорода, входящих в состав активного центра, можно объяснить, если принять во внимание, что работа выхода электрона для рения равна 5.0 эВ, а для меди – 4.4 эВ [43]. Вероятно, возможно представить дегидрирующую стадию реакции превращения изопропилового спирта в ацетон, протекающую на поверхности катализатора, в виде:



Поэтому при контакте атомов Re и Cu атом меди поляризуется положительно, что может облегчить смещение электрона от атома C в группе CH изопропилового спирта к атому меди в активном центре и его дальнейшее смещение к атому H*; в свою очередь, это должно способствовать взаимодействию атома H* с положительно поляризованным атомом водорода гидроксильной группы. Более низкая активность катализатора 2% Cu, 2% Re/сибунит возможно связана с тем, что при избытке рения его значительная часть не образует структур, характерных для активных центров.

Для проверки данного предположения были выполнены неэмпирические (*ab initio*) квантовохимические расчеты (программный комплекс GAUSSIAN-98) тепловых эффектов реакций взаимодействия молекулы изопропилового спирта с кластером Cu₅, моделирующим фрагментом поверхности медного катализатора в отсутствии и при наличии адсорбированного на нем атомарного водорода [44]. В связи с этим рассчитаны следующие системы: молекулы изопропилового спирта, ацетона, водорода, кластер Cu₅, кластер Cu₅-H, а также кластер Cu₅-C₃H₇OH. Оптимизированы все геометрические параметры за исключением межъядерных расстояний Cu - Cu, которые задавались жестко и равны их экспериментальным значениям. Расчеты выполнены как в рамках неограниченного метода Хартри-Фока (UHF), так и с учетом энергии электронной корреляции по теории возмущений Мёллера-Плессета второго порядка (MP2) с использованием стандартных валентно-расщепленных базисов 3-21G и 6-31G. Показано, что энергия адсорбции атома водорода на кластере Cu₅ колеблется от 209 до 420 кДж/моль. Реакция может протекать с участием адсорбированного атома водорода на поверхности меди (экзотермический эффект – 184 кДж/моль) или за счет того, что сначала молекула изопропилового спирта при контакте с медью приводит к появлению адатомов H (экзотермический эффект – 397 кДж/моль), которые остаются

с другой молекулой спирта по первому варианту. Данные результаты расчетов подтверждают предположение о структуре активного каталитического центра.

6. Каталитические свойства породы из устья фумаролы и конденсатов газов вулкана Кудрявый в превращении изопропилового спирта

На вулкане Кудрявый обнаружены высокие концентрации соединений рения и других металлов в газах фумарол. Сульфид ReS₂ присутствует в виде изоморфной примеси в молибдените (MoS₂), повеллите (CaMoO₄) [45–47]. ReS₂ образуется при 400–600°C. Переработанные в результате химических реакций вулканические породы представляют собой твердую силикатную массу, в которой распределены кристаллы новообразованных сульфидных сублиматов, и их можно рассматривать как нанесенные Re-содержащие каталитические системы [8, 13, 30]. Впервые изучены каталитические свойства образца вулканической породы, содержащего на порядок меньшие количества сульфидов металлов, в том числе рения, а также продуктов взаимодействия вулканического газа с различными носителями (природный цеолит Лютогского месторождения о. Сахалин, γ-Al₂O₃, сибунит) в дегидрировании изопропилового спирта [48]. Образец вулканической породы был отобран на «рениевом» фумарольном поле в точке с температурой вулканического газа 550°C. Состав силикатной матрицы (мас.%): SiO₂ 56.0; TiO₂ 0.84; Al₂O₃ 15.4; FeO 5.91; Fe₂O₃ 3.87; MnO 0.18; MgO 4.04; CaO 8.20; Na₂O 2.70; K₂O 0.72; P₂O₅ 0.067; H₂O 1.65; SO₃ 1.8; сумма 99.77. Проведен минералогический и рентгенофазовый анализ исследованных образцов [48]. Сульфидные сублиматы в вулканической породе образуют мелкие (обычно менее 40 мкм) обособленные выделения по границам зерен и в поровом пространстве других минералов. Минералогически установлено присутствие пирита (FeS₂), галенита (PbS), а также сульфида рения (ReS₂). В образце вулканической породы определены следующие содержания металлов (мас.% × 10⁴): Re 50; Cu 50; Ag 2;

Zn 700; Cd 400; Ga 15; In 200; Tl 4; Co 5; Ni 30; Ge 10; Sn 300; Pb 200; As 100; Sb 50; Bi 300; V 150; Mo 40. Навески носителя помещали в кварцевые трубки, через которые в течение 14 – 17 суток проходил вулканический газ. Температура носителя была равна температуре газа [48].

На образце вулканической породы (табл. 4) в интервале температур 350 – 450°C общая конверсия изопропилового спирта возрастает с 33 до ~74%. На этом образце протекают две реакции: дегидрирование с образованием ацетона и водорода (1) и дегидратация с

образованием воды и пропилена (2). С повышением температуры выход ацетона возрастает с 5.4 до 37.5%, а выход пропилена от 27.6 до 37–42%. При 450°C реакции дегидрирования (1) и дегидратации (2) изопропилового спирта имеют близкие скорости.

На исходных образцах носителя – цеолите при 400°C и на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 300°C изопропиловый спирт дегидратируется нацело (табл. 5). На сибуните при 400°C степень превращения спирта составляет около 10%, причем реакции (1) и (2) протекают в равной степени.

Таблица 4. Превращения изопропилового спирта $P = 1$ МПа, $v_{об} = 3.14$ ч⁻¹, $v_{вс} = 3.65$ ч⁻¹.

Образец	T, °C	Суммарное содержание металлов, мас. %	Условия опыта		Общая конверсия, %	Селективность мас. %	
			T, °C	τ , мин		вода	ацетон
Вулканическая порода	550	0.18	350	30	33.0	83.7	16.3
			400	60	54.4	71.3	28.7
			450	90	75.4	56.0	44.0
			450	120	73.9	49.3	50.7
Цеолит-1	610	0.24	300	30	<1.0	-	-
			400	30	89.9	98.2	1.8
			450	60	96.4	89.3	11.7
Цеолит-2	761	0.11	300	30	12.1	12.1	-
			400	15	7.1	7.1	-
Цеолит			400*	30	99.5	100	-
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$	610	1.88	300	30	92.0	92.8	-
			400*	30	100	100	-
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			300*	30	100	100	-

* Случай, когда отходящий газ состоит из пропилена.

Таблица 5. Превращения изопропилового спирта на образцах сибунита [47].

Образцы	Т газа, °С	Суммарное содержание металлов, масс. %	Условия опыта				Выход жидких продук- тов, %	Степень превращения изопропанола, %-	
			Т, °С	τ, мин.	Скорость, час ⁻¹			общая	в ацетон
					V _{об.}	V _{вес.}			
Сибунит-4	339	0.056	400	30	3.14	3.65	98.0	23.0	21.1
			400	60	0.98	1.16	96.7	22.4	19.4
			400	90	2.20	2.60	96.6	18.7	15.6
Сибунит-5	610	0.025	400	30	2.20	2.60	89.0	33.0	23.0
			400	60	3.14	3.65	97.6	23.9	22.0
			450	90	3.14	3.65	91.1	49.6	42.1
			450	120	3.14	3.65	100.0	40.3	40.3
			500	30	3.14	3.65	84.6	47.3	33.0
			450	60	3.14	3.65	100	12.0	11.9
Сибунит-6	610	3.13	400	30	3.14	3.65	100	20.0	20.0
			450	60	3.14	3.65	96.7	38.6	37.7
Сибунит			400	30	3.41	3.65	97.7	10.3 [*]	5.3

Возможно, каталитическая активность образца вулканической породы обусловлена совместным влиянием двух факторов: активностью кислотных компонентов исходной породы (SiO_2 , Al_2O_3), ответственных за протекание реакции дегидратации (2), и присутствием сульфидов металлов, катализирующих реакцию дегидрирования (1). Из данных табл. 5 следует, что образцы сибунитов- 4, 5 и 6, полученные взаимодействием с вулканическими газами и содержащие 0.01–0.1 мас.% сульфидов Mn, Mo, Re, Cu и других металлов, обладают дегидрирующими свойствами.

Нанесенные сульфиды и термическая обработка вулканическим газом также влияют и на свойства природного цеолита. В сравнимых условиях при 400°C (табл. 4) каталитическая активность образца цеолит-1, полученного при температуре 610°C, в реакции дегидратации (2) по сравнению с активностью природного цеолита уменьшилась. На образце исходного цеолита дегидратация в пропилен протекает с выходом 100%, а на образце цеолит-1 выход составляет 98%. Повышение температуры реакции приводит к возрастанию продуктов дегидрирования в 6.5 раз с одновременным уменьшением продуктов дегидратации. Аналогичное влияние температуры на протекание реакции (1) наблюдалось также на образце вулканической породы и на образцах сибунитов с нанесенными сульфидами (табл. 4, 5). Образец цеолита-2, полученный при температуре 760°C, обладает значительно меньшей каталитической активностью в реакции дегидратации, чем исходный цеолит (селективность 7–12%). Это можно объяснить термическими свойствами клиноптилолита, на котором при температурах выше 600–650°C происходит конденсация структурных гидроксильных групп, обуславливающих кислотные свойства. Реакция дегидрирования (табл. 4) не протекает на образце цеолит-2, т.к. в нем суммарное содержание металлов (0.11%) значительно меньше,

чем в образце цеолит-1 (0.24%).

Имеющиеся данные [48, 49] не позволяют выявить влияние тех или иных сульфидов на протекание реакции дегидрирования. Максимальное накопление сублиматов на носителях имеет место при температурах вулканического газа, близких к 600°C. Суммарное содержание металлов в таких образцах достигает 0.2%, а при более высоких (>700°C) и более низких (<360°C) температурах уменьшается в 20–10 раз. Была проведена оценка влияния состава сульфидов, содержащихся в носителях, на протекание реакции (1), по сравнению с их составом в образце вулканической породы. Для этого содержания металлов в носителях были отнесены к содержанию таковых в образце вулканической породы.

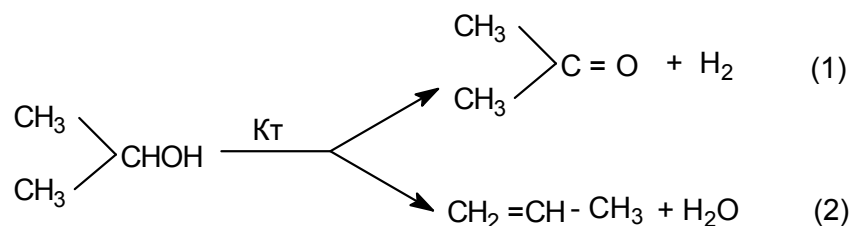
Металлы по их содержанию на носителях по отношению к образцу вулканической породы разделяются на две группы. К первой могут быть отнесены Mn, Mo и Re, для которых содержание в образцах цеолитов и Al_2O_3 на 1–2 порядка выше, чем в образцах сибунитов. Во вторую группу включены Cu, Pb, Zn, Cd, Sn и In, для которых содержание во всех образцах примерно одинаково (в пределах одного порядка).

Образцы сибунитов с низким содержанием Mn, Mo и Re проявляют активность в реакции дегидрирования в интервале температур 400–450°C, превращение изопропилового спирта в ацетон возрастает в 2–2.5 раза (от 15–19 до 38–42%). На образце вулканической породы в том же интервале температур превращение спирта также увеличивается с 28.7 до 50.7%, а на образце цеолита-1 (табл. 4) в рассматриваемом температурном интервале превращение изопропилового спирта в ацетон увеличивается в 6.6 раза (от 1.8 до 11.7%).

Активность вулканической породы, образцов цеолита и Al_2O_3 в реакции дегидратации (2) в интервале температур 400–450°C практически постоянна (табл. 4). При этом дегидрирующая активность определяется также наличием Mn, Mo и Re. В пользу этого

свидетельствует то, что содержание остальных металлов в исследованных образцах носителей примерно одинаково. Кроме того, протекание реакции

дегидрирования (1) не зависит от отношения содержаний Cu, Pb, Zn, Cd и т.п. на образцах вулканической породы, цеолите, сибунитах и Al_2O_3 .



Активность вулканической породы, образцов цеолита и Al_2O_3 в реакции дегидратации (2) в интервале температур 400–450°C практически постоянна (табл. 4). При этом дегидрирующая активность определяется также наличием Mn, Mo и Re. В пользу этого свидетельствует то, что содержание остальных металлов в исследованных образцах носителей примерно одинаково. Кроме того, протекание реакции дегидрирования (1) не зависит от отношения содержаний Cu, Pb, Zn, Cd и т.п. на образцах вулканической породы, цеолите, сибунитах и Al_2O_3 .

Таким образом, установлена каталитическая активность вулканической породы, содержащей сульфиды Mn, Mo, Re, Cu, Pb, Zn и других металлов, в реакции дегидрирования (1) и дегидратации (2) изопропилового спирта в интервале температур 350–450°C. Дегидратирующая активность образца вулканической породы обусловлена присутствием фаз, обладающих кислотными свойствами. Каталитическая система, образованная сублиматами сульфидов на носителях, обладает активностью в реакции дегидрирования (1). Основной вклад в дегидрирующую активность вулканической породы и искусственных образцов вносят сульфиды Mn, Mo и Re.

Большой цикл работ, выполненный в рамках сотрудничества ИОХ АН СССР и МИТХТ, посвящен изучению реакции превращения низших спиртов: метанола, этанола и изопропанола и нахождения оптимальных условий для получения

метилформиата, ацетальдегида и ацетона, соответственно, в присутствии металл-содержащих катализаторов на основе углеродных носителей различной природы [50]. Показаны преимущества углеродного материала – сибунита, который позволяет применять его в качестве носителя для получения активных и селективных катализаторов. Разработаны способы приготовления низкопроцентных медьсибунитных катализаторов путем модификации методами окисления, восстановления и введения промотирующих добавок. Показана возможность использования эффективных низкопроцентных нанесенных моно- и биметаллических катализаторов на основе сибунита в превращении C_1 , C_2 и C_3 -алифатических спиртов. Введение добавок рения, а также стадии обработки медьсодержащего катализатора тлеющим разрядом кислорода приводит к повышению его активности и стабильности. В разработанных металл-углеродных катализаторах содержание меди снижено на порядок по сравнению с промышленными оксидными медьсодержащими катализаторами дегидрирования спиртов.

Таким образом, созданы новые эффективные низкопроцентные металл-содержащие катализаторы с использованием углеродного материала – сибунита в качестве носителя вместо оксидов металлов для дегидрирования алифатических спиртов. Разработан эффективный каталитический способ получения ценных полупродуктов

органического синтеза, который может стать перспективной альтернативой существующим методам их получения. Использование в качестве исходного сырья низших алифатических спиртов в свете последних тенденций по снижению и постепенному отказу от применения нефтяного сырья представляется крайне перспективным направлением для химической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М. // Рений и его соединения в гетерогенном катализе. – М.: Наука, 1983 – 242 с.
2. Broadbent H.S. // Ann.of the New York Academy of Sciences. – 1967. – Т.145. – С.58.
3. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев. // Успехи химии, – 1969. – Т.36, вып.11. – С. 2051-2076.
4. Ткаченко С.И., Таран Ю.А., Коржинский М.А., Покровский Б.Т., Штейнберг Г.С., Шмулевич К.И. // ДАН – 1992 – Т. 325, №4 – С. 823.
5. Кремнецкий А.А. // Наука в России. – 1999. – С.13.
6. Знаменский В.С. // Наука в России. – 2000. – С. 13.
7. Ряшенцева М.А., Простаков Н.С. // Химия гетероцикл. соединений. – 1992. – №11. – С. 1443-1150.
8. Ряшенцева М.А. // Успехи химии. – 1998. – Т. 66, №2. – С. 175 -196.
9. Ряшенцева. М.А. // Нефтехимия. – 2001. – Т.41, №1. – С 17-23.
10. Миначев Х.М., Ряшенцева М.А., Афанасьева Ю.А. // Нефтехимия. – 1961. – Т.1, №3. – С.482.
11. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М., Афанасьева Ю.А. // Нефтехимия – 1962 – Т.2, №1 – С.37.
12. Миначев Х.М., Ряшенцева М.А., Гаранин В.И., Афанасьева Ю.А. // Нефтехимия. – 1965. – Т.5, №4 – С.498.
13. Ряшенцева М.А. // Дисс.д-ра.хим.наук. М., ИО Х АН СССР. 1973. – 284 с.
14. Kluksdall R.L. Пат.США 3415737 // РЖХим.1970.211 151П.
15. Козлов Н.С., Сеньков Г.М. // Промышленные катализаторы риформинга. Минск: Наука и техника, 1986. – С.226.
16. Millensifer T.V. // In Rhenium and Rhenium Alloys (Ed.B.D.Bryskin) The minerals, and Materials Society, Orlando, – 1997. – P.43
17. Banks R.L., Bailey G.C. // Ind.Eng.Chem. (Prod.Res.Development). – 1964 – V.3. – P. 170-173..
18. Bailey G.C. // Catal. Revs. – 1969. – V.3. – P. 37-60.
19. Хаимова Т.Г., Шепелева Е.А., Мхитарова Д.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1989. – С.28.
20. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М., Юнусов М.П., Сероджев А.Т. // Нефтехимия. – 1982 – Т.22, №3. – С. 364-368.
21. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М., Аникеев И.К. // Нефтехимия. – 1984. – Т.24, №1. – С. 49-52.
22. Ряшенцева М.А., Аваев В.И., Миначев Х.М., Евдокимова Ж.А., Павлычев В.Н. // Нефтехимия. – 1988. – Т.27, №3. – С. 324 -327.
23. Mistrukov E.A., Ilkova E.L., Ryashentseva M.A. // Tetrahedron lett. – 1971 – V.20. – P. 1691-1694.
24. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М., Цибисова Н.А. // Изв.АН СССР.Сер.хим. – 1973. – №7 – С.1583-1587.
25. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М., Дорогов В.А., Простаков Н.С. // Химия гетероцикл. соединений. – 1972. – №1. – С. 88-90.

26. Запорожец О.Б., Ряшенцева М.А., Полосин В.М., Попонова Р.В.// Изв.АН сер.хим. – 1993. – №7. — С. 1267-1268.
27. Семиколенов В.А.// Успехи химии. – 1992. – Т.61. – С. 320 - 331.
28. Семиколенов В.А.// Дис. д-ра хим. наук. – Новосибирск, .Институт Катализа СО РАН. – 1993. – С. 270.
29. Карпейская. Е.И // Дис.канд.хим.наук. ИОХ АН СССР, М., 1959. – С.170.
30. Ряшенцева М.А.// Изв. АН. Сер.хим. – 1998. – №11. –С. 2381-2383.
31. Ряшенцева М.А., Егорова Е.В., Трусов А.И., Антонюк С.Н.// Изв.АН. Сер.хим. – 2002. – №9. – С. 1559-1561.
32. Миначев. Х.М., Аваев В.И., Шпиро Е.С., Ряшенцева М.А., Антошин Г.В.// В кн. Нанесенные металлические катализаторы в превращениях углеводородов. // Тез. всесоюзн. совещ., Наука, Новосибирск – 1978. – С.131.
33. Shpiro E.S., Avaev V.I, Antoshin G.V., Ryashentseva M.A., Minachev Kh.M. // Jornal of. catalysis. – 1978. – V. 55. – P. 402-406.
34. Псху З.В.,Ряшенцева М.А., Ягодковская Т.Я .,Ягодковский В.Д.,Егорова О.В.// Журнал физ.химии. – 2003. – Т. 77, №8 – С. 1439-1444.
35. Ягодковская Т.В., Лунин В.В. // Журн.физич.химии – 1997. – Т.41, №6. – С. 775.
36. Дадашова Е.А., Ягодковская Т. Е., Бейлин.А.А. и др. // Кинетика и катализ – 1991 – Т.31, №6 – С. 1570.
37. Дадашова Е.А., Ягодковская Т.В, .Плахотник В.А.// Кинетика и катализ – 1991. – Т.31, № 6.—С. 1511.
38. Дадашова Е.А., Ягодковская Т.В., Харламов А.Н., Лунин В.В.// Журн.физ.химии. – 1991. – Т. 65, №5. – С. 1391.
39. Satio T.,Watanabe K, .Koishi M.// J. Sos. Powder Technol. – 1984. – V. 99, № 2 – С. 498.
40. Мартыненко. Ю.В. // Итоги науки и техники. Физика плазмы. – 1982—Т.3. – С.119.
41. Псху.З.В., Ягодковская Т.В., Ягодковский В.Д.// Журн.физ.химии. – 2002. – Т. 76, №3. – С. 437.
42. Ряшенцева, М.А. // Изв.РАН. Сер.хим. – 1998. – №11. – С. 2381-2383.
43. Справочник. Физические величины (под редакцией Григорьева И.С. и Мейлихова Е.З.// Энергоатомиздат, 1991. – С 568.
44. Псху. З.В.// Дис...канд. хим.наук.М., Российский университет дружбы народов. 2003. – 160с.
45. Коржинский М.А.,Ткаченко С.И., Романенко И.М., Штейнберг Г.С., Шмудевич К.И.// ДАН – 1993. – Т. 330, №5 – С. 627-629.
46. Kremenetsky A..A., Shaderman F.I., Steinberg G.S et al. // Proc. Japan. symp. observation of the contin. crust through drilling. 8th. – 1996. – P. 369.
47. Быкова Е.Ю., Знаменский В.С., Коваленкер В.А и др.// Геология рудных месторождений. – 1995. – Т. 37, №3. – С. 265.
48. Ряшенцева М.А.,Шадерман Ф.И.,Штейберг Г.С.//Журн. физич.химии –2000. – Т. 74, №12 – С. 2138-2141.
49. Косовец Ю.Г., Ставров О.Д. // Локальный спектральный лазерный анализ в геологии. –М.: Недра, – 1983. – 456 с.
50. Ряшенцева М.А., Егорова Е.В., Трусов А.И. и др.// Успехи химии – 2006. – Т.75, №11. – С. 1119 -1132.